

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number **05-335613**
 (43) Date of publication of application **17.12.1993**

(51) Int Cl

H01L 31/08
H01L 31/00

(21) Application number : **04-142975**
 (22) Date of filing : **03.06.1992**

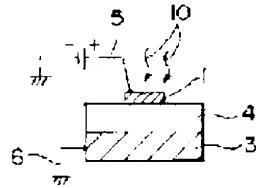
(71) Applicant : **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**
 (72) Inventor : **KAZAHAYA TOMIO**

(54) ULTRAVIOLET-RAY RECEIVING DEVICE AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an ultraviolet-ray receiving device which has high sensitivity against ultraviolet rays by forming a diamond film by synthesizing a mixture of carbon monoxide and hydrogen or a mixture of carbon monoxide and one kind selected from among hydrogen, carbon dioxide, oxygen, and water by a vapor growth method.

CONSTITUTION: A diamond film 4 is formed on the surface of a substrate 3 and an electrode 1 connected with a lead wire 5 is provided on the upper surface of the substrate 3. The substrate 3 is also used as an electrode and a lead wire 6 is stuck to the substrate 3. The diamond film 4 is synthesized by a vapor growth method by using a mixture of CO and H₂, or a mixture of CO and one kind selected from among H₂, CO₂, O₂, and H₂O as a gaseous starting material. Therefore, ultraviolet-ray receiving devices which have various kinds of constitutions and can be used for various kinds of uses, such as an optical, sensor having a small size and a sensitivity peak in an ultraviolet rays area, etc., can be obtained.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination] 16.02.1999
- [Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.04.2002
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1 This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2 **** shows the word which can not be translated.

3 In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] When this invention is said in more detail about an ultraviolet-rays light-receiving device and its manufacture method, it relates to an ultraviolet-rays light-receiving device small and useful as a photosensor which has the peak of sensitivity in an ultraviolet region.

[0002]

[Description of the Prior Art] A light-receiving device uses the change of electrical properties, such as generating of electromotive force, and resistivity (conductivity), a semiconductor property, or an electrochemical property by light, is a device which changes many properties concerning the light itself and light, such as a light energy and a lightwave signal, and information into the amounts of many [electric], information, etc., such as electric energy and an electric signal, and is used as a photosensor. Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office. [decision of rejection] [sion of rejection or] a sensitivity peak in an ultraviolet region of a light sensitive cell, an exposure meter, and an optical-communication device, a spectral-analysis device, a radiation thermometer, a flame eye, a spectrum analyzer, a color analyzer, a flame detector, auto-focusing, an encoder, optical disk pickup, a position sensor, an optical switch, etc. in the photometric analysis device, the optical-information-processing field, etc.

[0003] In these light-receiving devices, generally, although high sensitivity is required from light, it also becomes often important to have high selectivity to the light of a certain specific wavelength region. For example, when it is called an ultraviolet-rays light-receiving device, high sensitivity is shown to ultraviolet radiation, and it may be further required that it should have high selectivity to ultraviolet rays as it is desirable to have the peak of sensitivity in an ultraviolet-rays field, for example, it reacts only to ultraviolet rays.

[0004] By the way, as such a light-receiving device, although the photodiode of Si and Ga systems is marketed, that to which these have the peak of sensitivity in a visible region is most, and what shows sufficient high sensitivity for an ultraviolet-rays field is not known now. Actually, although some of such photodiodes are marketed or proposed as an object for ultraviolet-rays detection, in addition, properties, such as sensitivity, are insufficient and the extensive improvement is needed. That is, this conventional kind of photodiode is dissatisfied for the use as an ultraviolet-rays light-receiving device.

[0005] On the other hand, as a high sensitivity detector in an ultraviolet-rays field, although the photoelectric tube and the photomultiplier tube are used conventionally, these have a fault, like it is large-sized in comparison and operating voltage is high.

[0006] Then, it is small and development of the ultraviolet-rays light-receiving device of high sensitivity, such as a photosensor which has the peak of sensitivity to an ultraviolet-rays field, is desired.

[0007] By the way, research of a diamond element which recently used the diamond (polycrystal diamond film) compounded by the gaseous-phase method is done briskly, and expectation is attracted also to the use as a light emitting device or a photo detector. In the case of such a diamond element, especially an interesting point is a point of carrying out blue luminescence. Then, since this invention persons had the diamond film effective in luminescence of the light with comparatively short wavelength, they thought that it was expectable also for the use as an ultraviolet-rays light-receiving device, and performed the research study widely about a research report, a technical official report, etc. relevant to this.

[0008] however, according to the results of an investigation, also about the research relevant to the light-receiving device and this using the diamond film Although it is good and there are also there being that [no] to which the most carried out the object of the ultraviolet radiation for the visible region, but an example which has described the possibility as an ultraviolet-rays sensing element in inside It has not resulted in the ultraviolet-rays light-receiving device of practical use level in that case, either, and it became clear that even sufficient fundamental research is not performed.

[0009] For example, reference **[S. It is CH4 and H2 on Si base material of low resistance [A.Grot, et al, J.Mater.Res., 5 (11), and 2497(1990)]. A diamond film is formed by the microwave plasma method using mixed gas, and the element of composition of coming to prepare a golden electrode on the diamond film is shown.

[0010] However, in this report, the evaluation wavelength field about this element is 0.8-2eV (wavelength of 620-1,550nm), and evaluation in an ultraviolet-rays field is omitted. Moreover, in Schottky combination of gold / diamond film, a reverse bias is fundamentally impressed in this case, and it aims at basic physical-properties evaluation called evaluation of internal photoelectric emission, and is not evaluation as a photo sensor.

[0011] moreover, reference **[-- C. -- P.Betz and et [] -- to al, IEEE, and 206(1990)] It is a diamond film (about 10-100 micrometers of thickness) by the gaseous-phase method (the heat filament method or microwave method) on the field of conductivity or an insulating base material (W, SiO2, Si, and Si3N4), aluminum thin film or Au thin film (20nm of thickness) is

prepared as a Schottky barrier electrode which formed what doped B or N and was formed by the sputtering technique on this diamond film surface. On the other hand, ***** this base material by the chemical etching method, and form puncturing (aperture) and a part of tooth back of a diamond film is exposed to the rear-face side of this diamond film. The diamond element of the composition of having prepared the Ti Mo Au layer as an ohmic electrode all over the tooth-back side which contains the outerop on a base-material side and the tooth back of a diamond film (base-material aperture) after that is indicated. And it is N2 from a Schottky barrier electrode side, impressing the bias voltage of 20V to this element. The sub nanosecond pulse (about 1ns of pulse width) of laser (wavelength of about 460nm) is irradiated, and the optical response characteristic (optical voltage response characteristic) of the element is evaluated. Moreover, the possibility as a sensor to an X-ray, a charged particle, etc. of this element is also evaluated.

[0012] However, although evaluation which irradiated light (laser beam) from the aperture side of a base material in this case is not performed and the evaluation result of the above-mentioned light (about 460nm) and an above-mentioned X-ray is concretely indicated in detail in comparison by this reference ** The result at the time of irradiating ultraviolet radiation is not indicated, and there is especially no publication of the evaluation result about the spectral sensitivity characteristic which is a property important as light-receiving devices, such as a photosensor, etc. Therefore, this element of whether it has the peak of sensitivity to an ultraviolet-rays field is unknown, and it is a question whether as a visible photosensor, practicality is fully shown as an ultraviolet-rays light-receiving device at any rate. In addition, a this diamond film although there is no publication about the formation raw material of a diamond film in the case of this element, since it is unstated is CH4 former most generally used. H2 What was formed from the mixed raw material is presumed.

[0013] furthermore, to reference ** [****, Kawarada, a horse, Hiraki, the collection of the 5th diamond symposium lecture drafts, and P07 32-33 page (the December 5, Heisei 3 - said six days)] It is CH4 on an alumina base material. H2 The element which formed the diamond film (polycrystal, particle size of about 1 micrometer) by the plasma CVD method by having used mixed gas as the raw material, and formed the platinum electrode by the RF magnetron sputtering system on the field of this diamond film is shown. and -- this element -- a diamond film -- a spectrum -- an irradiation equipment -- the wavelength of 200-900nm, and on-the-strength W/cm2 of 0.1micro The four probe method is measuring and estimating change to the wavelength of resistivity, irradiating light.

[0014] Moreover, it replaces with an alumina base material and a diamond film and a platinum electrode are similarly formed using Si base material, on the other hand, dissolution removal of a part of Si base material is carried out with the mixed liquor of a hydrofluoric acid and a nitric acid, and change of an absorbance to the same wavelength is measured and evaluated about the element which prepared puncturing (aperture). Consequently, it has found out that resistivity falls in optical irradiation of a high energy (short wavelength side) from the band gap (near near [5.5eV] =225nm) of a diamond, and that an absorbance increases in the wavelength field below near 225nm similarly.

[0015] However, the variation (reduction) of the resistivity is as small as several %, and it is declared with this that it is also inapplicable as an ultraviolet-rays sensing element. In addition, in the case of these elements, it is CH4 in material gas. It is CH4 although change of the above resistivity and an absorbance appears only in a 0.3% and low case comparatively (concentration). Since graphite is also intermingled in a diamond film if concentration is made high like 3%, it is also shown that most of those change is no longer seen. This has suggested the factor and bird clapper with important selection of a synthetic powder of a diamond film.

[0016] further -- again -- reference **[- L. -- to S.Pan, et al, Extended Abstracts Electrochemical Society Spring Mtg., Los Angels, and 159(1989)] A diamond film (polycrystal diamond particle size of about 1 micrometer) is formed by the plasma CVD method on Si base material. Puncturing (aperture) whose diamond film *****ed and exposed a part of tooth back of this Si base material is prepared, and the element of composition of having carried out the deposit of Ti and the Au as an electrode is shown. And impressing the electric field of 210 V/cm to this element, a laser pulse (an equivalent for 5.82eV= wavelength of 213nm, pulse-size 5ns) is irradiated from a diamond film side, and the optical response characteristic (photoelectromotive-force response) is evaluated. Since it is indicated that evaluation by the 6.2eV laser pulse was also performed (however, this result is not shown.), however evaluation of the spectral sensitivity characteristic is not carrying out in this case, it has come [moreover,] to judge the quality of the practicality ability as an ultraviolet-rays light-receiving device. Of course, it is unknown whether this element has the peak of sensitivity in an ultraviolet-rays field. Moreover, in the case of this element, from description of this reference **, there are many points unknown about the composition of an element. For example, neither an electrode [prepared / as having prepared Au electrode on the diamond film or Ti, and a two-layer electrode / in the tooth-back side of Si base material] position nor composition can be judged, and there is no description about the Schottky barrier anyway. Moreover, although there is formation of a diamond film according to the plasma CVD method, there is no publication about conditions, such as the synthetic powder, means of plasma-izing, etc. The diamond film in this case since these description does not exist is probably former most general CH4. H2 What is depended on the microwave plasma method is presumed using mixed gas.

[0017] As mentioned above, although some attempts which are going to use the diamond film by the vapor phase synthetic method as a light-receiving device are made, even if it omits a light-receiving device and especially evaluations (spectral sensitivity characteristic, evaluation of the wavelength field of the peak of sensitivity, etc.) in consideration of the practicality as an ultraviolet-rays light-receiving device or is carrying out, it has not resulted in realization of the element which has sufficient performance as an ultraviolet-rays light-receiving device.

[0018] Moreover, there is also almost no research on the effect which the synthetic powder of a diamond film to the property or performance of a light-receiving device does, and it is CH4 at the example of the above-mentioned reference **. Although the effect of concentration is examined, practically sufficient result is not obtained. in addition, a diamond film -- CO and H2 from --

about the technology itself which carries out the raw material of the becoming mixed gas, and is made to form on [various] a base material by the vapor phase synthetic method, already, it is well-known and some detailed reports are made This CO and H₂ The attempt which uses for various kinds of uses the diamond film which carried out the raw material, and which was formed by various kinds of vapor phase synthetic methods is also made. However, a light-receiving device and especially a concrete examination of using for the use of an ultraviolet-rays light-receiving device were not conventionally made in this [0019] this invention is made based on the aforementioned situation. The purpose of this invention is a light-receiving device using the diamond film formed by the vapor phase synthetic method, and is to offer the ultraviolet-rays light-receiving device of various kinds of composition which can be used suitable for various uses, such as a small highly efficient photosensor and a small photosensor (especially advantageous sensor as a ultraviolet sensor etc.) which has the peak of sensitivity to an ultraviolet-rays field especially.

[0020]

[Means for Solving the Problem] this invention person is mixed gas (with the mixed gas of CO and H₂, and CO and H₂) which contains CO and H₂ at least on the field of the base material which has the conductivity of a metal, a semiconductor, etc., or an insulating base material, as a result of repeating research wholeheartedly that the aforementioned purpose should be attained. CO₂ and O₂ And much more diamond film is formed at least by various kinds of gaseous-phase methods by making into material gas the mixed gas which is chosen from the group which consists of H₂O and which contains a kind at least. Prepare puncturing (aperture) in the form where remove a part of this base material from the tooth-back side of a diamond film according to a case, and a part of field by the side of the base material of a diamond film is exposed, or Or an electrode is prepared on the field of a diamond film at least, without preparing puncturing. The element of various kinds of composition obtained by preparing an electrode in other fields other than a diamond film if needed found out the light-receiving device (light-receiving device which shows high sensitivity to ultraviolet rays especially) and bird clapper which fully satisfy the aforementioned purpose.

[0021] CO and H₂ of the above [a diamond film] If it formed by the vapor phase synthetic method using the material gas to contain and the diamond film had joined at least a kind of base material and a kind of electrode at least, it also checked that could carry out the design change of the composition of an element to various things according to the purpose of use etc., and it could manufacture by various kinds of manufacturing processes.

[0022] Namely, while invention given in this application claim 1 joins a diamond film on conductivity or an insulating base material It comes to prepare an electrode on this diamond film at least, this diamond film Mixture, or the carbon monoxide, the hydrogen and the carbon dioxide of a carbon monoxide and hydrogen. It is the ultraviolet-rays light-receiving device which is compounded by the gaseous-phase method and characterized by the bird clapper at least by using as a raw material mixture with a kind chosen from oxygen and the group which consists of water. Invention according to claim 2 on conductivity or an insulating base material Mixture, or the carbon monoxide, the hydrogen and the carbon dioxide of a carbon monoxide and hydrogen. It is the manufacture method of the ultraviolet-rays light-receiving device characterized by forming a diamond film by the gaseous-phase method, and joining an electrode on the formed diamond film at least by using as a raw material mixture with a kind chosen from the group which consists of oxygen and water.

[0023] In this invention, the aforementioned base material can take various kinds of composition which consists of various kinds of monolayer or two or more layers of the quality of the material according to a use, a kind, etc. of light-receiving device which are made into the purpose. This base material may have conductivity, and may have a semiconductor property, and an insulating thing is sufficient as it, or it may be these arbitrary complex further. As a base material, specifically For example, Si wafer, germanium, a diamond semiconductor, the base material which has the conductivity or half-conductivity which makes the start various kinds of metals, such as the base material and aluminum which consist of various semiconductors which make SiC, GaAs, ZnSe, etc. the start, W and Mo, stainless steel, and Cu, nickel, Ti, -- or -- for example Various kinds of insulating base materials which make the start Si 3N₄, an alumina, a diamond, the ceramics of SiC or others, an insulating diamond, etc., and a further On various kinds of conductivity or the front face of semiconductor nature material, for example, an alumina, oxidization HAFUMINIMUMU. The base material in which insulating layers, such as insulating oxide films, such as tantalum oxide and a silica, were prepared, the base material by which the layer which has conductivity, such as conductivity or semiconductor *****, is prepared in the front face of an insulating material can be mentioned.

[0024] In addition, semiconductor properties, such as an P-N property, may be suitably controlled by doping etc., and the base material which has semiconductor properties, such as Si, can use what has a desired semiconductor property, selecting it suitably. For example, various kinds of things, such as an P+Si wafer and an n-Si wafer, can be used also as an Si wafer. In addition, when using a diamond as a base material as a material which constitutes a base material, as a diamond used for this base material, there is especially no limit and it can use suitably what was manufactured by a natural thing and various kinds of natural synthesis methods.

[0025] In addition, although an electrode is prepared in the base material in this invention if needed at one time of the production processes of the device made into the purpose, depending on the case, the conductive layer used as the element which can use the base material itself effectively as an electrode, and constitutes a base material can also be used effectively as an electrode, for example.

[0026] As for the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention, the diamond film is joined on the field of a request of the aforementioned base material. This diamond film is aforementioned CO/H₂. It comes to be compounded by the gaseous-phase method using system material gas (namely, mixed gas containing any one sort of the CO, H₂ or these, CO₂, O₂, and H₂O, or two sorts or more)

[0027] The diamond film prepared on this base material is aforementioned CO/H₂. You may have the multilayer structure which

may consist of a diamond film monostromatic in which gaseous-phase composition was carried out by system material gas, and consists of two or more layers more than a bilayer. Moreover, these monolayers or the diamond film of multilayer composition may be formed on the same synthetic conditions, and may be formed on different conditions. Of course, this diamond film may be a diamond film of the monolayer structure which consists of a doping (doped) film which performed doping of the film which does not dope non-doped (undoped), or a request, or may be a diamond film of the multilayer structure which consists of two or more layers which combined these either or both sides.

[0028] It sets to this invention and is CO and H₂. Mixed gas, or CO and H₂. It is important to use the diamond film compounded by the gaseous-phase method at least by making into material gas the mixed gas with a kind chosen from the group which consists of CO₂, O₂, and H₂O.

[0029] What fully refined the producer gas which there is no limit especially as the above CO used as one component of the aforementioned raw material, for example, coal, corks, etc. air, or a steam is made to react at the time of heat, and is obtained, and water gas can be used.

[0030] Above H₂ What fully refined what there is no limit especially even if it attaches, for example, is obtained according to electrolysis of conversion, such as gasification of petroleum, natural gas, and water gas, and water, the reaction of iron and a steam, the complete gasification of coal, etc. can be used.

[0031] They are CO and the above H₂ as material gas. When using mixed gas, it is preferably desirable [the content of CO gas] that it is more than 5 capacity % still more preferably more than 3 capacity % more than 1 capacity %. If there are few contents of CO gas in the aforementioned mixed gas than 1 capacity %, even if a diamond does not generate, or it will obtain with diamonds and will generate, the rate of sedimentation is remarkably small.

[0032] There is no limit especially as above CO₂, O₂, and H₂O, and commercial gas can be used.

[0033] It is CO and H₂ as material gas. When using at least the mixed gas with a kind chosen from the group which consists of CO₂, O₂, and H₂O, the content of CO gas is more than 5 capacity % still more preferably more than 3 capacity % preferably more than usual 1 capacity %, and it is H₂. The content of gas is below 95 capacity % still more preferably below 97 capacity % preferably below usual 99 capacity %, moreover, the content of the gas constituents chosen from the group which consists of CO₂, O₂, and H₂O -- usually -- 0.01 to 30 capacity % -- desirable -- 0.1 to 10 capacity % -- it is 0.1 to 5 capacity % still more preferably A diamond can be made to generate efficiently if the content of these gas constituents is in aforementioned within the limits, respectively.

[0034] As this gaseous-phase method, it can carry out by various kinds of conventional vapor phase synthetic methods, and the method by CVD is adopted suitably especially. As CVD which carries out gaseous-phase composition of such a diamond film and which is law on the other hand, various methods, such as a microwave plasma CVD method, a RF plasma CVD method, heat filament CVD, and a DC arc plasma CVD method, are learned, for example. In the method of this invention, since any of these methods are applicable, a microwave plasma CVD method, a RF plasma CVD method, heat filament CVD, etc. are applied especially suitably.

[0035] When adopting these gaseous-phase methods, inert gas can also be used as a carrier of the aforementioned material gas. As an example of inert gas, argon gas, neon gas, gaseous helium, xenon gas, nitrogen gas, etc. are mentioned. These may be used by kind independent and may be used combining two or more sorts.

[0036] the case where a plasma CVD method is used, for example although it cannot generally determine, since the temperature of the front face of a base material changes with excitation meanses of the aforementioned material gas when compounding a diamond by the gaseous-phase method -- usually -- room temperature - 1,200 degrees C is 450 degrees C - 1,100 degrees C preferably. The rate of sedimentation of a diamond may become [this temperature] slow from a room temperature at a low case, or the carbon of an excitation state may not generate. On the other hand, when higher than 1,200 degrees C, the diamond deposited on the base material may be shaved by etching, and improvement in the rate of sedimentation may not be found. reaction pressure -- usually -- 10-6 - 103 torr -- it is 1 - 800torr preferably. The rate of sedimentation of a diamond does not become [reaction pressure] slow rather than 10-6torr at a low case, or a diamond stops depositing. On the other hand, even if it makes it higher than 103 torr, the effect equivalent to it is not acquired.

[0037] It is [that what is necessary is just to make into suitable thickness suitably thickness of the aforementioned diamond film made to form according to the purpose of use etc.] good to usually select in the range of 1-100 micrometers in this meaning, although there is especially no limit. By fully not obtaining the covering effect by the diamond film, if this thickness is too thin not much, on the other hand, when too not much thick, secession of ablation of a diamond film etc. may arise depending on a service condition.

[0038] What is necessary is just to form a monolayer or the diamond film of two or more layers on a predetermined base material as mentioned above.

[0039] Moreover, it is good for giving the property as a semiconductor to this diamond film to excite the impurity for doping with the aforementioned material gas, and to contact the plasma acquired to a base material.

[0040] As this impurity for doping, various kinds of well-known elements etc. can be used. For example, in order to obtain n type polycrystal diamond thin film for example, in order to use suitably phosphorus compounds (preferably P₂O₅, a phosphoric acid, and PH₃, especially preferably P₂O₅ and PH₃) etc. and to, obtain p type polycrystal diamond thin film on the other hand A boron compound (preferably B₂O₃, a boric acid, and B₂H₆, especially preferably B₂O₃ and B₂H₆) etc. can be used suitably.

[0041] P₂O₅ used here in case n type polycrystal diamond thin film is obtained H₃P₀4 and PH₃ etc -- the addition of phosphorus compounds Although it cannot set uniformly since it is dependent on other conditions, such as phosphorus compounds to be used, a kind of ketone, composition of material gas, and synthetic conditions of a diamond, usually P₂O₅ to the

carbon atom in material gas H₃PO₄ and PH₃ etc -- the Lynn atom in phosphorus compounds -- comparatively, by the mole ratio, it is adjusted so that it may become a range about 10 - 10⁴ ppm

[0042] moreover, B-2 O₃ used in case p type polycrystal diamond thin film is obtained and B-2 H₆ etc -- the addition of a boron compound Although it cannot set uniformly since it is dependent on other conditions, such as composition of the boron compound to be used or the material gas to be used, and synthetic conditions of a diamond thin film, usually B-2 O₃ to the carbon atom in material gas, and B-2 H₆ etc -- the boron atom in a boron compound -- comparatively, by the mole ratio, it is adjusted so that it may become the range of 10 - 10⁴ ppm

[0043] in addition, in preparing the diamond film which consists of two or more layers on the aforementioned base material Usually, it is aforementioned CO H₂ in all these diamond layers Although it is desirable to form by the vapor phase synthetic method using system material gas, more generally the inside of these layers -- not necessarily -- all -- a layer -- aforementioned CO H₂ it does not consider as the gaseous-phase synthetic-diamond film made into system material gas -- also coming out -- in the range which is good and does not check the purpose of this invention for some layers of two or more of those layers if needed for example, CH₄ H₂ from -- it is good also as a diamond film obtained by other methods, such as a **** vapor phase synthetic method for carbon source gas of other kinds, such as becoming mixed gas

[0044] The electrode of the quality of the material with the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention suitable on the field of the aforementioned diamond film prepared on the aforementioned base material at least is prepared. This electrode may be prepared on the field (tooth back of the aforementioned diamond film) of the diamond film which may prepare on the field (a base material is the field of the diamond film of an opposite side) of the side front of the aforementioned diamond film, or removed a part of base material like the after-mentioned, and was exposed, and may be prepared on the both sides of the field of the table, and a tooth back so that it may mention later, moreover, cases, such as composition of an element, -- responding -- the electrode of further the request to everything but the aforementioned electrode -- also preparing -- it is good The desirable quality of the material, number, and plane of composition of these electrodes can be suitably selected according to the composition of an element, and mention later about these points.

[0045] Various kinds of composition can be used for the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention according to an element kind, the purpose of use, etc. Below, the example of typical element composition is given and explained.

[0046] Drawing 1 is cross-section explanatory drawing showing the element composition as a desirable example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention.

[0047] In this example, the diamond film 4 is formed on the field of a base material 3, and the electrode 1 is formed on the field of the side front of this diamond film 4. In the case of this example, as a base material 3, what has conductivity or a semiconductor property is used.

[0048] Lead wire 5 is connected, on the other hand, this base material 3 is used for the electrode 1 joined by the field of the diamond film 4 in the form which served as the electrode, and lead wire 6 is joined to it. Such lead wire 5 and 6 is connected to a predetermined external circuit or a predetermined ground, respectively at the time of the use at least. The method which usually impresses and uses the suitable positive bias voltage (it corresponds to the reverse bias of Schottky combination) for an electrode 1 is suitably adopted in that case. In addition, when using the element of this example as a ultraviolet sensor etc., the irradiation light 10 is usually used in the form irradiated from the field of the side front of the diamond film 4. Therefore, it is desirable to use for an electrode 1 the things (thing of a translucency etc.) of the quality of the material which usually have transparency in this case.

[0049] Drawing 2 is cross-section explanatory drawing showing the element composition as a desirable example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention.

[0050] In this example, the diamond film 4 is formed on the field of a base material 3, a part of this base material 3 is removed, and the puncturing aperture 7 is formed. The electrode 1 is formed on the field (field of the side front of the diamond film 4) of this diamond film 4. In the case of this example, as a base material 3, what has conductivity or a semiconductor property is used. Lead wire 5 is connected, on the other hand, this base material 3 is used for the electrode 1 joined by the field of the diamond film 4 in the form which served as the electrode, and lead wire 6 is joined to it. Such lead wire 5 and 6 is connected to a predetermined external circuit or a predetermined ground, respectively at the time of use at least. The method which usually impresses and uses the suitable positive bias voltage (it corresponds to the reverse bias of Schottky combination) for an electrode 1 is suitably adopted in that case. In addition, when using the element of this example as a ultraviolet sensor etc., like the irradiation light 10 shown in drawing, irradiation of light may be performed from the field of the side front of the diamond film 4, or may be performed like the irradiation light 11 from the field by the side of the tooth back of the diamond film 4. Although it is desirable to consider as the things (thing of a translucency etc.) of the quality of the material which have transparency as for an electrode 1 when based on the irradiation light 10, when based on the irradiation light 11, an electrode 1 may not necessarily be the thing of the quality of the material which has transparency.

[0051] Drawing 3 is cross-section explanatory drawing showing the element composition as a desirable example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention.

[0052] In this example, the diamond film 4 is formed on the field of a base material 3, a part of this base material 3 is removed, and the puncturing aperture 7 is formed. The electrode 1 is formed on the field (tooth back of the diamond film 4) of the diamond film 4 exposed to the portion of this puncturing aperture 7. In the case of this example, as a base material 3, what has conductivity or a semiconductor property is used. Lead wire 5 is connected, on the other hand, this base material 3 is used for the electrode 1 joined by the field of the diamond film 4 in the form which served as the electrode, and lead wire 6 is joined to it. Such lead wire 5 and 6 is connected to a predetermined external circuit or a predetermined ground, respectively at the time of use at least. The

method which usually impresses and uses the suitable positive bias voltage (it corresponds to the reverse bias of Schottky combination) for an electrode 1 is suitably adopted in that case.

[0053] In addition, when using the element of this example as a ultraviolet sensor etc., like the irradiation light 10 shown in drawing, irradiation of light may be performed from the field of the side front of the diamond film 4, or may be performed like the irradiation light 11 from the field by the side of the tooth back of the diamond film 4. In this example, although it is desirable to consider as the things (thing of a translucency etc.) of the quality of the material which have transparency as for an electrode 1 when based on the irradiation light 11 as the direction of radiation of light, when based on the irradiation light 10, an electrode 1 may not necessarily be the thing of the quality of the material which has transparency.

[0054] Drawing 4 is cross-section explanatory drawing showing the element composition as a desirable example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention.

[0055] In this example, it has element composition to which electrode 2a is joined on the field of the side front of the diamond film 4 of the element of composition of being shown in drawing 3. In this case, although what has conductivity and a semiconductor property may be used as a base material 3, according to a case, you may use an insulating base material. Lead wire 5 and 6 is connected to Electrodes 1 and 2a, respectively, and such lead wire 5 and 6 is connected to a predetermined external circuit or a predetermined ground, respectively at the time of use at least. The method which usually impresses and uses the suitable positive bias voltage (it corresponds to the reverse bias of Schottky combination) for an electrode 1 is suitably adopted in that case.

[0056] In addition, when using the element of this example as a ultraviolet sensor etc., like the irradiation light 10 shown in drawing, irradiation of light may be performed from the field of the side front of the diamond film 4, or may be performed like the irradiation light 11 from the field by the side of the tooth back of the diamond film 4. Although it is desirable to consider as the things (thing of a translucency etc.) of the quality of the material which have transparency as for an electrode 1 when being based on the irradiation light 11 as the direction of radiation of light in the case of this example, when based on the irradiation light 10, an electrode 1 may not necessarily have transparency. Moreover, electrode 2a uses the things (transparent electrodes, such as an ITO film etc.) which have transparency, when based on the irradiation light 10.

[0057] Drawing 5 is cross-section explanatory drawing showing the element composition as a desirable example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention.

[0058] In this example, the diamond film 4 is formed on the field of a base material 3, a part of this base material 3 is removed, and the puncturing aperture 7 is formed. The electrode 1 is formed on the field (field of the side front of the diamond film 4) of this diamond film 4. In the case of this example, as a base material 3, the thing which has conductivity or a semiconductor property, or the insulating thing is used, it crosses on the tooth back of this base material 3, and the field of the diamond film 4 exposed to the portion of the puncturing aperture 7, and electrode 2b is joined. Lead wire 5 and 6 is connected to these electrodes 1 and 2b, respectively, and such lead wire 5 and 6 is connected to a predetermined external circuit or a predetermined ground, respectively at the time of use at least. The method which usually impresses and uses the suitable positive bias voltage (it corresponds to the reverse bias of Schottky combination) for an electrode 1 is suitably adopted in that case. In addition, when using the element of this example as a ultraviolet sensor etc., it is good to carry out from the tooth back of the diamond film 4 like the irradiation light 11 which usually shows irradiation of light in drawing. Therefore, in this case, as electrode 2b, what has transparency (transparent electrodes and translucent things, such as an ITO film) may be used, and, on the other hand, an electrode 1 may not necessarily have transparency.

[0059] Drawing 6 is cross-section explanatory drawing showing the element composition as a desirable example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention.

[0060] In this example, the diamond film 4 is formed on the field of a base material 3, and an electrode 1 and electrode 2c are prepared on the field of the side front of this diamond film 4. In the case of this example, as a base material 3, what has conductivity or a semiconductor property may be used, and an insulating thing may be used. As for the electrode 1 and electrode 2c which are joined by the field of the diamond film 4, lead wire 5 and 6 is connected, respectively, and such lead wire 5 and 6 is connected to a predetermined external circuit or a predetermined ground, respectively at the time of use at least. The method which usually impresses and uses the suitable positive bias voltage (it corresponds to the reverse bias of Schottky combination) for an electrode 1 is suitably adopted in that case.

[0061] In addition, when using the element of this example as a ultraviolet sensor etc., the irradiation light 10 is usually used in the form irradiated from the field of the side front of the diamond film 4. Therefore, it is desirable for an electrode 1 and electrode 2c to use the things (thing of a translucency etc.) of the quality of the material which usually have transparency in this case. Moreover, you may prepare each of electrodes 1 and two or more electrode 2c on the field of the diamond film 4. Furthermore, if it is the arrangement which uses an electrode 1 and electrode 2c as the Cush form, and engages them mutually as shown in drawing 7, however it forms in a non-contact state for example, it will become much more efficient. In addition, drawing 7 is flat-surface explanatory drawing of the element which has the element composition shown in drawing 6, and the same composition.

[0062] It is CO/H₂ as the diamond film 4 was described above in the example of the element shown in these drawing 1 - drawing 7. It is made to form on a base material 3 using the vapor phase synthetic method using system material gas, and consists of a monolayer or two or more layers.

[0063] In addition, it faces forming a diamond film on the field of the aforementioned base material, and physical or surface treatment by the chemical means may be beforehand performed suitably to the field of a request of a base material if needed.

[0064] The material which can use the thing of various kinds of quality of the materials if it has sufficient conductivity as this

electrode, for example, has the conductivity of the conductivity of metals (an alloy is sufficient), such as aluminum, Au, Cu, Ag, Ti, W, and nickel, various semiconductor materials, an ITO film, a NESA film, etc. or a semiconductor oxide can be mentioned. Also in these, aluminum, W, Au, etc. are usually desirable as an electrode of a metal system. These electrodes are good also as multilayer structure if needed.

[0065] In addition, the quality of the material, a character, etc. of these electrodes are suitably selected according to a kind, composition, etc. of an ultraviolet-rays light-receiving device which are made into the purpose. As above drawing 1 - 7 explained as an electrode prepared in the field side which irradiates irradiation light in case it is used, it is good to use the things (for example, thing of transparencies, such as transparent-electrode metallurgy group thin films, such as for example, an ITO film and a NESA film, etc.) which fully have transparency. Moreover, as for at least one electrode (the example of drawing 1 - drawing 7 electrode 1), it is desirable for combination with a diamond film to be the Schottky barrier among the electrodes prepared on a diamond film. And as described above, it is desirable to use it, impressing the suitable positive bias voltage (at corresponding to the reverse bias of Schottky combination) for this electrode (electrode 1), and the highly efficient ultraviolet-rays light-receiving device which has the peak of irradiation sensitivity to an ultraviolet-rays field 400nm or less can be realized still more easily by carrying out like this.

[0066] The ultraviolet-rays light-receiving device of this invention can be used as the element which adds the component of further others other than the aforementioned base material, a diamond film, and an electrode if needed, and has various composition. For example, preparing an insulating film etc. suitably on an electrode so that it may illustrate below is also adopted suitably.

[0067] Drawing 8 -10 are cross-section explanatory drawing of an example of the desirable element composition of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention, respectively. The element shown in drawing 8 among these is an example in which the insulator layer 9 is further formed on the electrode 1 of the element of composition of being shown in drawing 1 explained above, and the field of the diamond film 4, and in the example of this drawing 8, since it uses it for the irradiation light 10, irradiating from an electrode 1 (diamond film 4) side, as an insulator layer 9, what has transparency is used for it in this case.

[0068] The element shown in drawing 9 is an example in which the insulator layer 9 is further formed on the electrode 1 of the element of composition of being shown in drawing 5 explained above, and the field of the diamond film 4, and in the example of this drawing 9, since it is used for the irradiation light 11, irradiating from the electrode 2b (transparent electrodes, such as ITO film) side of an electrode 1 and an opposite side, an insulator layer 9 may not necessarily have transparency in this case.

[0069] The element shown in drawing 10 is an example in which the insulator layer 9 is further formed on the field of the electrode 1 of the element of composition of being shown in drawing 6 or drawing 7 explained above, electrode 2c, and the diamond film 4, and in the example of this drawing 10, since it has indicated that it is used for the irradiation light 10 from an electrode 1 and electrode 2 (diamond film 4) side, irradiating, as an insulator layer 9, what has transparency is used for it in this case.

[0070] here -- as an insulator layer 9 -- SiO₂, aluminum 2O₃, and Si 3N₄ etc. -- the thing of various kinds of thickness which consists of various kinds of quality of the materials can be used. What has this insulator layer 9 that was illustrated to drawing 8 -10 of a more than can be especially used suitably from points, such as the protection nature of an electrode, and handling nature.

[0071] In addition, as a method of joining and preparing each electrode and the aforementioned insulator layers (insulator layer 9 etc.), such as the aforementioned electrode 1 and Electrodes 2a, 2b, and 2c, on a predetermined field, there is especially no limit and it can adopt various kinds of methods. Usually, these can be conventionally formed easily by the well-known forming-membranes methods (for example, a vacuum deposition, the ion plating method, a spatter, CVD, etc.). Even when forming an electrode using a bad material of transparency like a metal in that case, sufficient transparency can be acquired by setting the thickness to 1nm - about 300nm. Of course, when transparency sufficient also by thick films, such as an ITO film, is acquired, it is good also as a thick-film object, and, in the case of the electrode which is not *****, transparency can be carried out as a thing of arbitrary thickness.

[0072] Moreover, before forming an electrode on the field of a diamond film, suitable surface treatment may be performed to the field of this diamond film if needed at least, for example, it is H₂. After performing suitable pretreatment of plasma treatment etc., the method of performing electrode formation is also suitably employable.

[0073] What is necessary is just to use the method of removing a part of this base material, after forming the diamond film 4 like in the case of the element of composition of being shown in drawing 2 -5 and drawing 9 which were explained above]. in order to prepare puncturing aperture 7 grade in a base material, various kinds of technique in which removal of such a portion of a base material is well-known -- a line -- although things are made, it can attain easily by usually performing processing by the suitable etching reagent for dissolution removal of base-material material, such as acid treatment, covering a predetermined mask (resist) over the base-material side

[0074] The ultraviolet-rays light-receiving device of this invention can be obtained easily as mentioned above. The ultraviolet-rays light-receiving device of this invention is aforementioned aforementioned CO/H₂ at least on a base material suitable in this way. It has the diamond film made to form using the vapor phase synthetic method by the specific raw material of using system material gas. Since an electrode (electrode 1) suitable at least on the field of the diamond film is joined and it constitutes CH₄ / H₂ Depending on this kind of the former using the diamond film compounded by the vapor phase synthetic method by system material gas of light-receiving device, the place which was difficult to attain. The highly efficient ultraviolet-rays light-receiving device which has the peak of sensitivity to an ultraviolet-rays field, and has high sensitivity to ultraviolet rays is easily realizable.

[0075] That is, the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention can be used especially suitable for a photosensor and

various kinds of fields as an ultraviolet photosensor etc.

[0076]

[Example] Although the example and its example of comparison of this invention are shown below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0077] (Example 1) This example is related with the ultraviolet-rays light-receiving device of composition of being shown in drawing 1.

As a formation substrate of the diamond film to a substrate top, (1) About 15mm angle. After processing by damaging by ultrasonicating this substrate front face in the acetone which distributed the diamond grain using a p type low resistance Si substrate with a thickness of 350 micrometers (for 15 minutes). The diamond film (polycrystal diamond film) whose thickness is about 6.5 micrometers was made to form in one side of this substrate by the microwave plasma CVD method on condition that the following. The synthetic conditions of a polycrystal diamond film are as follows.

[0078] <The composition condition of a polycrystal diamond film>, and reaction material gas: The mixed gas and substrate temperature TS of CO (supply-flow-rate 10SCCM) and H₂ (supply-flow-rate 90SCCM) : 900 degree C, reaction pressure P:40Torr, and synthetic time t:10hr

[0079] (2) On the field of this diamond film of the substrate with a diamond film obtained by the formation above (1) of an electrode, by the vacuum deposition method, about 4x2mm and aluminum vacuum evaporation film with a thickness of about 30nm translucent enough were formed, this was made into the electrode (electrode 1), and the desired element was obtained.

[0080] (3) As shown in the element obtained by the evaluation above (2) of the wavelength dependency of the effective photocurrent density of an element, and the spectral sensitivity characteristic at drawing 11 Lead wire 5 is connected to aluminum electrode on the field of the diamond film 4 (electrode 1). This lead wire 5 was connected to the ground via DC power supply 12, on the other hand, lead wire 6 was connected to Si substrate (substrate 3), and this lead wire 6 was connected to the ground via the ammeter 13 which can be recorded automatically by computer. As shown in drawing 11 and 12 to the evaluation equipment (fixed quantity of light irradiation equipment 14) of composition of being shown in drawing 12, arrange the element which connected as shown in this drawing 11, and it is set on the following measurement conditions. Irradiation introduction of the irradiation light 10 to which the spectrum of the fixed intensity outputted from this equipment 14 was carried out is carried out from aluminum electrode (electrode 1) side of this element at the diamond film 4. Measure photocurrent density with an ammeter 13 about each wavelength, and, on the other hand, the dark current density when not irradiating the irradiation light 10 is also measured. The difference (photocurrent density-dark current density) of this photocurrent density and dark current density was made into effective photocurrent density, measurement evaluation of the wavelength dependency of this effective photocurrent density was carried out, and, on the other hand, it evaluated similarly, the wavelength dependency, i.e., spectral sensitivity characteristic, of radiant sensitivity. Measurement conditions are shown below.

[0081] Applied-voltage:+2V and irradiation light intensity through which it passes a <measurement condition> and aluminum electrode (electrode 1): The number of photons 1.0x10¹³Photon/(mm² s)

- The wavelength region of irradiation light (scanning zone) : the graph shown in the curve A of drawing 13 was obtained as a wavelength dependency of 220nm - 800nm, consequently the effective photocurrent density of this element, and, on the other hand, the graph shown in the curve B of drawing 14 as the spectral sensitivity characteristic was obtained.

[0082] In addition, the horizontal axis of each graph of drawing 13 and drawing 14 shows the wavelength of the irradiation light 10, the vertical axis of the graph of drawing 13 expresses the common-logarithm value of numerical] in effective photocurrent density [A/cm² unit, and, in the vertical axis of the graph of drawing 14, a radiant sensitivity [unit expresses A/W].

[0083] It turns out that this element that is an example of the ultraviolet-rays light-receiving device of this invention has the peak (the peak of a photocurrent, and peak of radiant sensitivity) of sensitivity to an ultraviolet-rays field with a wavelength of 400nm or less, and it moreover has high effective photocurrent density and high radiant sensitivity, therefore this element is excellent as an ultraviolet-rays light-receiving device so that clearly from the result shown in this drawing 13 and drawing 14.

[0084] In addition, the dark current density in this case is 3.1x10⁻⁸ A/cm². It also turns out that the leakage current at the time of the reverse bias of this element is remarkably small small [it is remarkable and] therefore. This point also shows that this element is the highly efficient ultraviolet-rays light-receiving device which has sufficient sensitivity and sufficient precision also to a taper remarkably.

[0085] In addition, drawing 12 is explanatory drawing showing the outline of the composition of the fixed quantity of light irradiation equipment 14 used for measurement / evaluation experiment of the above-mentioned property of an element. In drawing 12, the spectrum of the white light which came out of the light source 15 is carried out so that the light of timely predetermined wavelength may be outputted with the spectroscope 6 currently controlled by the host computer 21 and the wavelength controller 19, and the light of the wavelength by which the spectrum was carried out is controlled so that output luminous intensity is not based on wavelength but becomes fixed by this computer 21 and ND servo controller 20 grade.

Therefore, like the above-mentioned measurement conditions, even if it changes wavelength in 220nm - 800nm, the output light 10 of fixed intensity, i.e., the irradiation light to an element, is always obtained.

[0086] (Example 2) This example is related with the ultraviolet-rays light-receiving device of composition of being shown in drawing 2.

(1) After processing by damaging this substrate front face by ultrasonicating among an acetone which distributed the diamond grain, using about 15mm angle and a p type low resistance Si substrate with a thickness of 350 micrometers as a formation substrate of the diamond film to a substrate top (for 15 minutes), the diamond film (polycrystal diamond film) whose thickness is about 6.5 micrometers was made to form in one side of this substrate by the microwave plasma CVD method on condition that the

following

[0087] <The composition condition of a polycrystal diamond film>, and reaction material gas. The mixed gas and substrate temperature TS of CO (supply-flow-rate 10SCCM) and H₂ (supply-flow-rate 90SCCM), 900 degree C, reaction pressure P 40/Torr, and synthetic time t 10hr

[0088] (2) Organic mask material was applied to the whole field except the predetermined portion on this rear face of a substrate of the substrate with a diamond film obtained by the formation above (1) of the puncturing aperture according a part to removal of Substrate Si, it processed by the mixed solution of fluorine acid and a nitric acid, and a part of this predetermined substrate was removed, and the puncturing aperture was formed in the substrate so that a part of diamond film rear face might be exposed. Then, dissolution removal of the organic mask material was carried out by the trichlene, and the substrate with a diamond film which has the substrate of the configuration shown in drawing 2 or drawing 15 was obtained

[0089] (3) On the field of this diamond film of the substrate with a diamond film (what has a puncturing aperture at the rear face of a substrate) obtained by the formation above (2) of an electrode, by the vacuum deposition method, aluminum vacuum evaporation film with a diameter [of about 1mm] and a thickness of about 500nm was formed, this was made into the electrode (electrode 1), and the desired element was obtained.

[0090] (4) As shown in drawing 15, lead wire 5 was connected to aluminum electrode on the field of the diamond film 4 (electrode 1), this lead wire 5 was connected to the ground via DC power supply 12, on the other hand, lead wire 6 was connected to Si substrate (substrate 3), and this lead wire 6 was connected to the ground via the ammeter 13 which can be recorded automatically by computer at the element obtained by the evaluation above (3) of the spectral sensitivity characteristic of an element. As opposed to the evaluation equipment (fixed quantity of light irradiation equipment 14) of composition of that the element which connected as shown in this drawing 15 is shown in drawing 12. As the irradiation light 10 shows drawing 15, arrange so that the field (rear face) of the diamond film 4 may irradiate from the puncturing aperture 7 of the substrate in the opposite side of aluminum electrode (electrode 1), and it sets on the following measurement conditions. Irradiation introduction of the irradiation light 10 to which the spectrum of the fixed intensity outputted from this equipment 14 was carried out is carried out at the rear-face side of the diamond film 4 of this element. Measure a photocurrent with an ammeter 13 about each wavelength, and, on the other hand, the dark current when not irradiating the irradiation light 10 is also measured. The difference (photocurrent density-dark current density) of this photocurrent density and dark current density was made into effective photocurrent density, measurement evaluation of the wavelength dependency of this effective photocurrent density was carried out, and, on the other hand, it evaluated similarly, the wavelength dependency, i.e., spectral sensitivity characteristic, of radiant sensitivity. Measurement conditions are shown below.

[0091] Applied-voltage: +2V and irradiation light intensity through which it passes a <measurement condition> and aluminum electrode (electrode 1): The number of photons 1.0x10¹³Photon/(mm² s)

- The wavelength region of irradiation light (scanning zone) : the graph shown in the curve C of drawing 13 was obtained as a wavelength dependency of 220nm - 800nm, consequently the effective photocurrent density of this element, and, on the other hand, the graph shown in the curve D of drawing 14 as the spectral sensitivity characteristic was obtained. In addition, the horizontal axis of each graph of drawing 13 and drawing 14 shows the wavelength of the irradiation light 10, the vertical axis of the graph of drawing 13 expresses the common-logarithm value of numerical] in effective photocurrent density [A/cm² unit, and, in the vertical axis of the graph of drawing 14, a radiant sensitivity [unit expresses A/W].

[0092] It turns out that this element that is an example of the element of this invention has the peak (the peak of a photocurrent, and peak of radiant sensitivity) of sensitivity to an ultraviolet-rays field with a wavelength of 400nm or less, and it moreover has high effective photocurrent density and high radiant sensitivity, therefore this element is excellent as an ultraviolet-rays light-receiving device so that clearly from the result shown in this drawing 13 and drawing 14.

[0093] In addition, the dark current density in this case is 9.7x10⁻¹⁰ A/cm². It also turns out that the leakage current at the time of the reverse bias of this element is remarkably small small [it is remarkable and] therefore. This point also shows that this element is the highly efficient ultraviolet-rays light-receiving device which has sufficient sensitivity and sufficient precision also to a taper remarkably.

[0094] (Example 1 of comparison) It sets in the example 1 and is a diamond film synthetic powder CO and H₂ It replaces with mixed gas and is CH₄. H₂ Replaced with mixed gas (0.5% of CH₄ concentration), and the diamond film with a thickness of about 6.5 micrometers was formed, and also it produced similarly, and the element was evaluated. Consequently, the graph of the spectral sensitivity characteristic which the graph of the wavelength dependency of the effective photocurrent density shown in curvilinear A' of drawing 13 is obtained about the element as this example of comparison, and is shown in curvilinear B' of drawing 14 was obtained.

[0095] In addition, dark current density in this case (it is 8.1x10⁻⁶ A/cm², and it turns out that it is large much compared with the case of the element of an example 1, therefore the leakage current at the time of the reverse bias of this element is similarly large.) Thus, it is a diamond film CH₄ H₂ From the first even if [in the case of the element of the conventional type which formed mixed gas as a raw material / radiant sensitivity / as an ultraviolet-rays light-receiving device] a photocurrent value and radiant sensitivity were remarkably low, and had low sensitivity and it was as a light-receiving device, the dissatisfied thing was checked anew

[0096] On the other hand, it is CO and H₂, the element, i.e., the diamond film, obtained in the example 1. It was checked still more clearly by comparison with the element of this conventional type that the property as an ultraviolet-rays light-receiving device is remarkably excellent as the element which formed mixed gas as a raw material described above

[0097] Moreover, when the dark current density of the element obtained in the example 1 and the element of this example 1 of

comparison is measured, former one is much smaller than the latter. This is CO and H₂. The direction of the diamond film which compounded the mixed gas of a system as a raw material is CH₄-H₂. It has suggested that it is much better than the diamond film which compounded the mixed gas of a system as a raw material, for example, there are few graphite components.

[0098] (Example 2 of comparison) It sets in the example 2 and is a diamond film synthetic powder CO and H₂. It replaces with mixed gas and is CH₄-H₂ Replaced with mixed gas (0.5% of CH₄ concentration), and the diamond film with a thickness of about 6.5 micrometers was formed, and also it produced similarly, and the element was evaluated. Consequently, the graph of the spectral sensitivity characteristic which the graph of the wavelength dependency of the effective photocurrent density shown in curvilinear C' of drawing 13 is obtained about the element as this example of comparison, and is shown in curvilinear D' of drawing 14 was obtained.

[0099] In addition, the dark current density in this case is 1.4×10^{-7} A/cm². It turns out that it is large much compared with the case of the element of an example 2, therefore the leakage current at the time of the reverse bias of this element is similarly large. Thus, it is a diamond film CH₄-H₂. From the first even if | in the case of the element of the conventional type which formed mixed gas as a raw material / radiant sensitivity / as an ultraviolet-rays light-receiving device | photocurrent density and radiant sensitivity were remarkably low, and had low sensitivity and it was as a light-receiving device, the dissatisfied thing was checked anew.

[0100] On the other hand, it is CO and H₂, the element, i.e., the diamond film, obtained in the example 1. It was checked still more clearly by comparison with the element of this conventional type that the property as an ultraviolet-rays light-receiving device is remarkably excellent as the element which formed mixed gas as a raw material described above.

[0101] Moreover, when the dark current density of the element obtained in the example 2 and the element of this example 2 of comparison is measured, former one is much smaller than the latter. This is CO and H₂. The direction of the diamond film which compounded the mixed gas of a system as a raw material is CH₄-H₂. It has suggested that it is much better than the diamond film which compounded the mixed gas of a system as a raw material, for example, there are few graphite components. In the above-mentioned example, efficient-ization is further expected by optimizing the synthetic conditions of a diamond, structure of an element, etc.

[0102]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is CO and H₂ on a suitable substrate. The good diamond film formed by the vapor phase synthetic method by using the mixed gas of a system as a raw material is joined. Since it is considering as the light-receiving device of composition of coming to prepare an electrode on the field of this diamond film at least It is small, and especially, it can be small and the ultraviolet-rays light-receiving device of various kinds of composition which can be used suitable for various uses, such as a highly efficient photosensor and a photosensor (especially advantageous sensor as a ultraviolet sensor etc.) which has the peak of sensitivity to an ultraviolet-rays field, can be offered.

[Translation done.]

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335613

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	件内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 31/08				
31/00				
	7210-4M	H 01 L 31/ 08	Z	
	7210-4M	31/ 00	B	

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-142975

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(22)出願日 平成4年(1992)6月3日

(72)発明者 風早 富雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化
学株式会社内

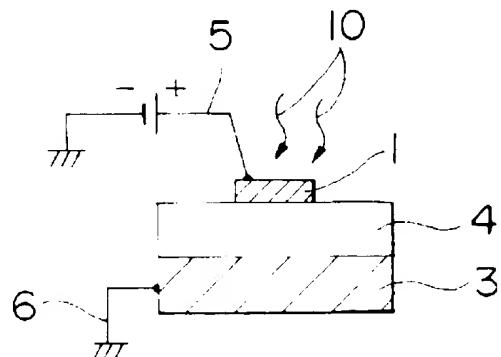
(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 紫外線受光デバイスおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的是小型で紫外領域に感度のピークを有する光センサとして有用な紫外線受光デバイス及びその製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明の紫外線受光デバイスは、導電性または絶縁性基材上にダイヤモンド膜を接合すると共に、少なくとも該ダイヤモンド膜上に電極を設けてなり、該ダイヤモンド膜が、(i)～(ii)系原料ガスを用いて気相法により合成されてなることを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性または絶縁性基材上にダイヤモンド膜を接合するとともに、少なくとも該ダイヤモンド膜上に電極を設けており、該ダイヤモンド膜が、一酸化炭素と水素との混合物または一酸化炭素と水素と二酸化炭素・酸素および水よりなる群から選択される少なくとも一種との混合物を原料として気相法により合成されてすることを特徴とする紫外線受光デバイス。

【請求項2】導電性または絶縁性基材上に一酸化炭素と水素との混合物または一酸化炭素と水素と二酸化炭素・酸素および水よりなる群から選択される少なくとも一種との混合物を原料として気相法によりダイヤモンド膜を形成し、形成されたダイヤモンド膜上に電極を接合することを特徴とする紫外線受光デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線受光デバイスおよびその製造方法に関するもので、さらに詳しく言ふと、小型で紫外線域に感度のピークを有する光センサとして有用な紫外線受光デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】受光デバイスは、光による起電力の発生や抵抗率（伝導率）、半導体特性等の電気的特性や電気化学的特性の変化を利用して、光エネルギーや光信号等の光自身や光に係る諸特性や情報を電気的エネルギーや電気的信号等の電気的諸量や情報等に変換するデバイスであり、近年、各種の用途における光センサ等として利用されており、また、期待されている。この光センサは、光分析機器や光情報処理分野等において、たとえば、光検出器、露出計、光通信機器の受光部、光分析機器、放射温度計（フレームアライ、スペクトルアナライザ）、カラーナラライザ、火災検出器、オートフォーカス、エンドコーグ、光ディスクピックアップ、位置センサ、光スイッチ等として多種多様な用途に利用されている。

【0003】これらの受光デバイスにおいては、一般に、光に対して高い感度が要求されるが、ある特定の波長域の光に対して高い選択性を持つことともしばしば重要なとなる。たとえば、紫外線受光デバイスと言った場合には、紫外線に対して高感度を示し、さらには、紫外線領域に感度のピークを持つことが好ましく、たとえば、紫外線のみに反応するといつても、紫外線に対して高選択性を持つことが要求される場合もある。

【0004】ところで、現在、このような受光デバイスとして、S₁、S₂系のフォトダイオードが市販されているが、これらは可視領域に感度のピークを有するものがほとんどであり、紫外線領域に十分な高感度を示すものは知られていない。実際、こしたフォトダイオードのうちのいくつかは、紫外線検出用として市販あるいは提案されてはいるが、なお、感度等の特性が不十分であ

り、大幅な改善が必要とされている。すなわち、従来のこの種のフォトダイオードは、紫外線受光デバイスとしての用途には不満足である。

【0005】一方、紫外線領域の高感度検出器としては、従来、光電管や光電子増倍管が使用されているが、これらは比較的に大型で動作電圧が高いなどの欠点を有している。

【0006】そこで、小型で紫外線領域に感度のピークを有する光センサ等の高感度の紫外線受光デバイスの開発が望まれている。

【0007】ところで、最近になって、気相法で合成したダイヤモンド（多結晶ダイヤモンド膜）を利用したダイヤモンド素子の研究が盛んに行われており、発光素子や受光素子としての用途にも期待が集められている。特に興味深い点は、こしたダイヤモンド素子の場合、着色発光をするといい点である。そこで、本発明者は、ダイヤモンド膜が比較的波長が短い可視光の発光に有効であることから、紫外線受光デバイスとしての用途にも期待できると考え、これに関連した研究報告や技術公報等について広く調査研究を行った。

【0008】しかしながら、その調査結果によると、ダイヤモンド膜を用いた受光デバイスやこれに関連する研究についても、そのほとんどは可視領域を対象とするものであり、紫外光を対象したものは皆無といつてもよく、中には紫外線検出素子としての可能性を述べている例もあるが、その場合も実用レベルの紫外線受光デバイスには至っていない。十分な基礎研究すら行われていないことが判明した。

【0009】たとえば、文献① U.S. A. 4,749,747 (1988. 1月19日) には、低抵抗のS₁基材上に、C₄H₈とH₂との混合ガスを用いてマイクロ波プラズマ法によってダイヤモンド膜を形成し、そのダイヤモンド膜上に金電極を設ける構成の素子が示されている。

【0010】しかしながら、この報告では、該素子についての評価波長領域は、約400nm～2μm（波長2.0～1.55μm）であり、紫外線領域での評価は行っていない。また、この場合、基本的には、金とダイヤモンド膜のショットキーリンジにおいて逆方向バイアスを印加して内部光電子放出の評価という基礎特性評価を目的としており、受光センサとしての評価ではない。

【0011】また、文献② U.S. A. 4,749,747 (1988. 1月19日) には、導電性または絶縁性基材（W、SiO₂、Si_xやSi_xN_y）の面上に気相法（熱アシチメント法またはマイクロ波法）によりダイヤモンド膜（膜厚約1.0～1.05μm）BまたはCをドープしたものを形成し、該ダイヤモンド膜面上にカバーリング法により形成したショットキーリンジ電極としてA₁薄膜またはA₂薄膜（膜厚約0.5μm）を設け、一方、該基材を化学的エッチング法によっ

でエッチングして該ダイヤモンド膜の裏面側に開孔（窓）を形成してダイヤモンド膜の背面の一部を露出させ、その後基材面とダイヤモンド膜背面の露出部（基材開孔部）とを含む背面側全面にナノミック電極としてT₁とA₁の層を設けた構成のダイヤモンド素子が記載されている。そして、この素子は、200Vのハイアフ電圧を印加しながらショットキー接合アーチ電極側からN₊レーザ（波長約400nm）のカブナ（波長）ルス（パルス幅約10μs）を照射し、その素子の光応答特性（光電圧応答特性）を評価している。また、この素子のX線を荷電粒子などに対するセンサとしての可能性も評価している。

【0012】しかしながら、この場合、基材の開孔部側から光（レーザ光）を照射した評価は行っておらず、また、該文献②には、上記の可視光（約400nm）やX線に対する評価結果は比較的詳しく具体的に記載されているが、紫外光を照射した場合の結果は記載されていないし、特に、光センサ等の受光デバイスとして重要な特性である分光感度特性についての評価結果等の記載はない。したがって、この素子が紫外線領域に感度のピークを有するかどうかは不明であり、可視光センサとしてはともかく紫外線受光デバイスとして十分に実用性を示すかどうかは疑問である。また、この素子の場合、ダイヤモンド膜の形成原料についての記載はないが、記載がないことから該ダイヤモンド膜は従来最も一般的に用いられるT₁とA₁との混合原料から形成したものと推定される。

【0013】さらに、文献③「曾本・川原田・馬・平木、第3回ダイヤモンドシンポジウム講演予稿集、P017～32～33頁（平成3年1月5日～同日）」には、アルミニナ基材上にT₁とA₁との混合ガスを原料としてプラズマCVD法によってダイヤモンド膜（多結晶、粒径約1μm）を形成し、該ダイヤモンド膜の面上に高周波マグネットロンスパッタリング装置によってプラチナ電極を形成した素子が示されている。そして、この素子について、ダイヤモンド膜に分光照射装置により波長200～400nm（強度、1mW/cm²）の光を照射しながら四端子法で抵抗率に波長に対する変化を測定・評価している。

【0014】また、アルミニナ基材に代えてS₁基材を用い、同様にダイヤモンド膜及びプラチナ電極を形成し、一方、S₁基材の一部をアセチル酸と硝酸の混合液で溶解除去し、開孔（窓）を設けた素子については、同様の波長に対する吸光度の変化を測定・評価している。その結果、ダイヤモンドのパンドキャップ（5~10V付近、200~300nm付近）より高正エネルギー（短波長側）の光照射で抵抗率が下がること、また、吸光度も同様に200~300nm付近以下の波長領域で増加するということを見出している。

【0015】しかしながら、その抵抗率の変化量（波

長）は数%と小さく、このままで紫外線検出素子として利用できないうちも明言されている。なお、これらの素子の場合、原料ガス中のC₁H₄の割合（濃度）が0.1%と低い場合には上記のような抵抗率と吸光度の変化が現れるが、C₁H₄濃度を2%というように高くなるとダイヤモンド膜中にグラファイトも混在してるのでそれなりに変化はほとんど見られなくなることも示されている。このことは、ダイヤモンド膜の合成原料の選択が重要な因子となることを暗示している。

【0016】さらにまた、文献④「L.S. Piatnitskaya, E.P. Kostylev, V.N. Slobodchikov, A.M. Tsvetkov, I.S. Egorov, V.V. Kostylev, I.V. Slobodchikova, S. V. Kostylev, M. V. Kostyleva, L.S. Arkhipova, 159~161, 1989」には、S₁基材上にプラスマCVD法によってダイヤモンド膜（多結晶ダイヤモンド、粒径ほぼ1μm）を形成し、該S₁基材の背面側一部をエッチングしてダイヤモンド膜が露出した開孔（窓）を設け、電極としてT₁とA₁をデポジットした構成の素子が示されている。そして、該素子に、200Vの電界を印加しながら、ダイヤモンド膜側からレーザーパルス（5~82eV、波長213nm相当、パルスサイズ10ns）を照射し、光応答特性（光起電力応答）を評価している。また、も、200Vのレーザーパルスによる評価も行ったと記載されている（ただし、この結果は示されていない）。しかしながら、この場合、分光感度特性の評価は行っていないので、紫外線受光デバイスとしての実用性能の良否を判断するに至っていない。もちろん、該素子が紫外線領域に感度のピークを持つかどうかも不明である。また、この素子の場合、該文献④の記述からは素子の構成について不明な点が多い。たとえば、A₁電極をダイヤモンド膜上に設けたのか、あるいはT₁とA₁層電極としてS₁基材の背面側に設けたのかなど電極位置や構成を判断することができないし、いずれにしてもショットキー接合についての記述はない。また、ダイヤモンド膜の形成はプラズマCVD法によるとあるが、その合成原料やプラズマ化の手段等の条件についての記載はない。これらの記述がないことから、この場合のダイヤモンド膜は、おそらく、従来最も一般的なT₁とA₁との混合ガスを用いて、マイクロ波プラズマ法によっているものと推定される。

【0017】以上のように、気相合成法によるダイヤモンド膜を受光デバイスとして利用しようとする試みがいくつかなされているものの、受光デバイス、特に、紫外線受光デバイスとしての実用性を考慮した評価（分光感度特性や感度のピーク、波長領域の評価など）は行っていなかったり、行っていても紫外線受光デバイスとしての十分な性能を有する素子の実現には至っていない。

【0018】また、受光デバイスの特性もし（は性能に対する）ダイヤモンド膜の合成原料が及ぼす効果についての研究もほとんどなく、上記文献③の例ではC₁H₄濃度

の効果を検討しているが実用上十分な結果は得られていない。なお、ダイヤモンド膜を中心としたとからなる混合ガスを原料として気相合成法によって各種基材上に形成させる技術自体については、すでに公知であり、(いづれか詳しく述べ)、報告がなされている。この中にとて、それを原料として各種の気相合成法によって形成したダイヤモンド膜を各種の用途に利用する試みもなされている。しかしながら、これを、受光デバイス、特に、紫外線受光デバイスの用途に利用するという具体的な検討は、従来、なされていなかった。

【0011】本発明は、前記事情に基いてなされたものである。本発明の目的は、気相合成法で形成したダイヤモンド膜を利用した受光デバイスであって、小型の高性能光センサ、特に、紫外線領域に感度のピークを有する小型の光センサ（特に、紫外線センサ等として有するセンサ）等の種々の用途に好適に利用することができる各種の構成の紫外線受光デバイスを提供することによる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、金属や半導体等の導電性を有する基材あるいは絶縁性基材の面上に、少なくとも二つ以上のガス（以下と同様と記す）との混合ガス（以下と同様と記す）、及び（以下と同様と記す）よりなる群から選択される少なくとも一種を含有する混合ガス等、を原料ガスとして各種の気相法によって少なくとも一層のダイヤモンド膜を形成し、場合に応じて該基材の一部をダイヤモンド膜の背面側から除去してダイヤモンド膜の基材側の面の一部を露出する形で開孔（窓）を設けたり、あるいは開孔を設けることなしに、少なくともダイヤモンド膜の面上に電極を設け、必要に応じてダイヤモンド膜以外の他の面に電極を設けることによって得られる各種の構成の素子が、前記目的を十分に満足する受光デバイス（特に、紫外線に対して高感度を示す受光デバイス）となることを見出した。

【0013】ダイヤモンド膜を上記の（以下と同様と記す）とを含有する原料ガスを用いて気相合成法で形成し、そのダイヤモンド膜が少なくとも一種の基材と少なくとも一種の電極とを接合していくならば、素子の構成はその使用目的等に応じて多種多様のものに設計変更することができ、また、各種の製造工程によって製造可能であることも確認した。

【0014】すなわち、本願請求項1に記載の発明は、導電性または絶縁性基材上にダイヤモンド膜を接合するとともに、少なくとも該ダイヤモンド膜上に電極を設けてなり、該ダイヤモンド膜が、一酸化炭素と水素との混合物または一酸化炭素と水素と二酸化炭素、酸素、および水よりなる群から選択される少なくとも一種との混合物を原料として気相法により合成されてなることを特徴とする紫外線受光デバイスであり、請求項2に記載の發

明は、導電性または絶縁性基材上に、一酸化炭素と水素との混合物または一酸化炭素と水素と二酸化炭素、酸素および水よりなる群から選択される少なくとも一種との混合物を原料として気相法によりダイヤモンド膜を形成し、形成されたダイヤモンド膜上に電極を接合することを特徴とする紫外線受光デバイスの製造方法である。

【0015】本発明において、前記基材は、目的とする受光デバイスの用途や種類等に応じて、各種の材質の单層である、または複数の層からなる各種の構成を取り得る。

この基材は導電性を有するものでもよく、半導体特性を有するものでもよい。あるいは、絶縁性のものでもよいし、さらには、これらの任意の複合体であってもよい。

基材として、具体的には、たとえば、Siウエハ、Ge、ダイヤモンド半導体、SiにAl_xAs_yGe_z等を初めとする各種半導体からなる基材、アルミニウム、W、Mo、ステンレス、Ti、Cr、Ta、Ti等の各種の金属類を初めとする導電性もしくは半導電性を有する基材、あるいは、たとえば、Si、Al、アルミニ、ダイヤモンド、SiO₂やその他のセラミック等、絶縁性ダイヤモンド等を初めとする各種の絶縁性の基材、さらには、各種の導電性もしくは半導体性材料の表面に、たとえばアルミニ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、シリカ等の絶縁性酸化物膜などの絶縁層が設けられた基材、絶縁性材料の表面に導電性もしくは半導体性膜等の導電性を有する層が設けられている基材等を挙げることができる。

【0016】なお、上述の半導体特性を有する基材は、適宜にドーピング等によってP-N特性等の半導体特性が制御されてもよく、所望の半導体特性を有するものを適宜に選定して使用することができる。たとえば、Siウエハとしても、P+Siウエハ、n-Siウエハなど各種のものを使用することができる。なお、基材として、もしくは基材を構成する材料としてダイヤモンドを使用する場合、この基材に用いるダイヤモンドとしては特に制限はない。天然のものや各種の合成法で製造したものを使い適宜に使用することができる。

【0017】なお、本発明における基材には、目的とするデバイスの作製工程のいずれかの時点で必要に応じて電極を設けるのであるが、場合によっては、たとえば、基材自体を電極として有効利用することができるし、また基材を構成する要素となっている導電性層を電極として有効利用することもできる。

【0018】本発明の紫外線受光デバイスは、前記基材の所望の面上にダイヤモンド膜が接合されている。このダイヤモンド膜は、前記の（以下と同様と記す）及び（以下と同様と記す）よりなる群から選択される少なくとも一種または二種以上を含有する混合ガスを用いて気相法によって合成されてなる。

【0019】この基材上に設けられるダイヤモンド膜は、前記の（以下と同様と記す）系原料ガスにより気相合成されたタ

イやセントモント膜一層からなつていてもよい。二層以上の複数の層からなる多層構造を有していてもよい。また、これら単層または多層構成のダイヤモンド膜は、同じ合成条件で形成してもよいし、異なる条件で形成してもよい。もちろん、このダイヤモンド膜は「ドーピングを行わない」と「ドーピング（これより後二者）」膜または所望のドーピングを行ったドーピング（これより後二者）膜からなる单層構造のダイヤモンド膜であってもよいし、あるいは、これら2ついずれか一方ある、または双方を組み合わせた複数の層からなる多層構造のダイヤモンド膜であってもよい。

【0038】本発明においては、(i)と(ii)との混合ガスまたは(iii)と(iv)との混合ガスおよび(v)よりなる群から選択される少なくとも一種との混合ガスを原料ガスとして気相法により合成されたダイヤモンド膜を使用することが重要である。

【0039】前記原料ガス成分として使用される前記(i)としては特に制限がなく、たとえば石炭、コークスなどと空気または水蒸気を熱時反応させて得られる発生炉ガスや水性ガスを充分に精製したもの用いることができる。

【0040】前記(i)について特に制限がなく、たとえば石油煉瓦ガス化、天然ガス、水性ガスなどを変成、水の電解、鉄と水蒸気との反応、石炭の完全ガス化などにより得られるものを充分に精製したもの用いることができる。

【0041】原料ガスとして(i)と前記(i)との混合ガスを使用する場合、(i)ガスの含有量は1容量%以上、好ましくは3容量%以上、さらに好ましくは5容量%以上であるのが望ましい。前記混合ガス中の(i)ガスの含有量が1容量%よりも少ないときダイヤモンドが生成しなかつたり、ダイヤモンドが生成してもその堆積速度が著しく小さい。

【0042】前記(i)、(ii)、(iii)および(iv)としては特に制限がなく、市販ガスを使用することができる。

【0043】原料ガスとして(i)と(ii)との混合ガスおよび(i)よりなる群から選択される少なくとも一種との混合ガスを使用する場合、(i)ガスの含有量は通常1容量%以上、好ましくは3容量%以上、更に好ましくは5容量%以上であり、(ii)ガスの含有量は通常9容量%以下、好ましくは7容量%以下、更に好ましくは4容量%以下である。また、(i)、(ii)、および(iv)よりなる群から選択されるガス成分の含有量は通常1、0.1～3容量%、好ましくは1、1～1.0容量%、更に好ましくは1、1～2容量%である。これらのガス成分の含有量がそれそれ前記範囲内にあるとダイヤモンドを効率よく生成させることができる。

【0044】この気相法としては、従来の各種の気相合成法によって行なうことができ、中でも、(i)VD法による方法が好適に採用される。こうしたダイヤモンド膜を気

相合成する方法である(i)VD法としては、たとえばマイクロ波アーチスマッシュ法、高周波アーチスマッシュ法、熱フィラメントVD法、DのアーキアラズマVD法等の多種多様の方法が知られている。本発明の方法においては、これらのいずれの方法も適用することができる。中でも、特にマイクロ波アーチスマッシュVD法、高周波アーチスマッシュVD法や熱フィラメントVD法などが好適に適用される。

【0033】これらの気相法を採用する場合には、前記原料ガスのキャリヤーとして、不活性ガスを用いることができる。不活性ガスの具体例としては、アルゴンガス、ネオンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、窒素ガスなどが挙げられる。これらは、一種单独で用いてもよいし、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0036】気相法によりダイヤモンドを合成する場合、基材の表面の温度は、前記原料ガスの励起手段によって異なるので、一概に決定することはできないが、たとえばアーチスマッシュVD法を用いる場合には、通常、室温～1、200°C。好ましくは400°C～1、100°Cである。この温度が室温より低い場合には、ダイヤモンドの堆積速度が遅くなったり、励起度合い炭素が生成しないことがある。一方、1、200°Cより高い場合には、基材上に堆積したダイヤモンドがエッティングにより削られてしまい、堆積速度の向上が見られないことがある。反応圧力は、通常、1.0bar～1.0×10⁻²bar、好ましくは1～800barである。反応圧力が1.0barより低くなる場合には、ダイヤモンドの堆積速度が遅くなったり、ダイヤモンドが析出しなくなったりする。一方、1.0×10⁻²barより高くしてもそれに相当する効果は得られない。

【0037】形成させる前記ダイヤモンド膜の膜厚は、使用目的等に応じて適宜に適當な膜厚にすればよい。この意味で特に制限はないが、通常は1～100μmの範囲に選定するのがよし。この膜厚が、あまり薄すぎると、ダイヤモンド膜による被覆効果が十分に得られないことがあり、一方、あまり厚すぎると、使用条件によっては、ダイヤモンド膜の剥離等の離脱が生じることがある。

【0038】以上のようにして、単層あるいは複数層のダイヤモンド膜を所定の基材上に形成すればよい。

【0039】また、このダイヤモンド膜に半導体としての特性を付与するにはドーピング用不純物を前記原料ガスと共に励起し、得られるアーチスマッシュを基材に接触させるのが良い。

【0040】このドーピング用不純物としては、公知の各種の元素等を使用することができる。たとえば、II型多結晶ダイヤモンド薄膜を得るには、たとえば、リン化合物（好ましくはP₂O₅）、リン酸、P₂H₄、特に好ましくはP₂O₅、O₂、P₂H₄など）が好適に使用され、一方、IV型多結晶ダイヤモンド薄膜を得るには、たとえ

は、オウ素化合物（好ましいのはB₁～B₄、D₁～D₄、特に好ましいのはB₁～B₃、D₁～D₃）などを好適に使用することができます。

【0-04-1】ここで、P型多結晶ダイヤモンド薄膜を得る際に使用するB₁～B₄やD₁～D₄等のリード化合物の添加量は、使用するリード化合物やケトンの種類や原料ガスの組成、ダイヤモンドの合成条件等他の条件に依存するので一律に定めることができないが、通常は、原料ガスにおける炭素原子に対するB₁～B₄やD₁～D₄等のリード化合物中のリード原子の割合がモル比で、1.0～1.0×10⁻³ ppm程度の範囲になるよう調整される。

【0-04-2】また、P型多結晶ダイヤモンド薄膜を得る際に使用するB₁～B₄、D₁～D₄等のオウ素化合物の添加量は、使用するオウ素化合物や使用する原料ガスの組成、ダイヤモンド薄膜の合成条件等他の条件に依存するので一律に定めることができないが、通常は、原料ガスにおける炭素原子に対するB₁～B₄、D₁～D₄等のオウ素化合物中のオウ素原子の割合がモル比で、1.0～1.0×10⁻³ ppmの範囲になるように調整される。

【0-04-3】なお、前記基材上に複数の層からなるダイヤモンド膜を設ける場合には、通常はこれよりダイヤモンド層のすべてを前記の（1）、系原料ガスを用いる気相合成法によって形成することが好ましいが、より一般的には、これらの層のうちの必ずしもすべて層を、前記の（1）、系原料ガスとする気相合成ダイヤモンド膜としないでもよく、必要に応じて、それらの複数の層のうちの一部の層を本発明の目的を阻害しない範囲で、たとえば、（2）（3）（4）とからなる混合ガス等の他の種類の炭素源ガス用いる気相合成法などの他の方法で得たダイヤモンド膜としてもよい。

【0-04-4】本発明の紫外線受光テバイスは、少なくとも、前記基材上に設けられている前記ダイヤモンド膜の面上に適当な材質の電極が設けられている。該電極は、後述するように、前記ダイヤモンド膜の表側の面（基材とは反対側のダイヤモンド膜の面）の上に設けてよいし、あるいは、後述のように基材の一部を除去し露出させたダイヤモンド膜の面（前記ダイヤモンド膜の背面）の上に設けてよいし、また、その表面と背面の双方の上に設けてよい。また、素子の構成等の場合に応じて、前記電極の他にさらに所望の電極を設けてもよい。これらに電極の好ましい材質、数及び接合面は素子の構成に応じて適宜に選定することができます。これらの中について述べる。

【0-04-5】本発明の紫外線受光テバイスは、半子種類や使用目的等に応じて各種の構成を採用することができる。以下に、典型的な素子構成の具体例を挙げて説明する。

【0-04-6】図1は、本発明の紫外線受光テバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

17

【0-04-7】この例では、基材3の面上にダイヤモンド膜4が設けられており、該ダイヤモンド膜4の表側の面上に電極1が設けられている。この例の場合、基材3としては、導電性もしくは半導体特性を有するものが用いられる。

【0-04-8】ダイヤモンド膜4の面上に接合されている電極1には、リード線5が接続されており、一方、該基材3は電極を兼ねた形で利用されリード線5が接合されている。これらのリード線5及び6は、少なくともその使用時には、それぞれ所定の外部回路またはアースに接続される。その際、通常、電極1に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアスに対応）を印加して使用する方が好適に採用される。なお、この例の素子を紫外線センサ等として使用する場合、照射光100を、通常、ダイヤモンド膜4の表側の面から照射する形で使用する。したがって、この場合、電極1は、通常透明性を有する材質のもの（半透明性のものなど）を使用することが望ましい。

【0-04-9】図2は、本発明の紫外線受光テバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【0-04-10】この例では、基材3の面上にダイヤモンド膜4が設けられており、該基材3の一部は除去された開孔窓7が形成されている。このダイヤモンド膜4の面（ダイヤモンド膜4の表側の面）の上に電極1が設けられている。この例の場合、基材3としては、導電性もしくは半導体特性を有するものが用いられる。ダイヤモンド膜4の面上に接合されている電極1には、リード線5が接続されており、一方、該基材3は電極を兼ねた形で利用されリード線5が接合されている。これらのリード線5及び6は、少なくとも使用時には、それぞれ所定の外部回路またはアースに接続される。その際、通常、電極1に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアスに対応）を印加して使用する方が好適に採用される。なお、この例の素子を紫外線センサ等として使用する場合、必ず照射光は、図に示す照射光100のよう、ダイヤモンド膜4の表側の面から行ってもよい。あるいは、照射光100のように、ダイヤモンド膜4の背面側の面から行ってもよい。照射光100による場合には、電極1は、透明性を有する材質のもの（半透明性のものなど）とするのが望ましいが、照射光100による場合には、電極1は必ずしも透明性を有する材質のものでなくてよい。

【0-04-11】図3は、本発明の紫外線受光テバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【0-04-12】この例では、基材3の面上にダイヤモンド膜4が設けられており、該基材3の一部は除去された開孔窓7が形成されている。この開孔窓7の部分に露出したダイヤモンド膜4の面（ダイヤモンド膜4の背面）の上に電極1が設けられている。この例の場合、基材3としては、導電性もしくは半導体特性を有するものが用いられ

11

れている。ダイヤモンド膜4の面に接合されている電極1には、リード線5が接続されており、一方、該基材3は電極を兼ねた形で利用され、リード線6が接合されている。これらリード線5及び6は、少なくとも使用時には、それぞれ所定の外部回路またはアースに接続される。その際、通常、電極1に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアスに対応）を印加して使用する方が好適に採用される。

【0010】なお、この例の素子を紫外線センサ等として使用する場合、光の照射は、図に示す照射光1.1のように、ダイヤモンド膜4の表側の面から行ってもよい。あるいは、照射光1.1のように、ダイヤモンド膜4の背面側の面から行ってもよい。この例では、光の照射方向として照射光1.1による場合には、電極1は、透明性を有する材質のもの（半透明性のものなど）とするのが望ましいが、照射光1.0による場合には、電極1は必ずしも透明性を有する材質のものでなくててもよい。

【0011】図1は、本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【0012】この例では、図3に示す構成の素子のダイヤモンド膜4の表側の面上に電極2.4が接合されている素子構成となっている。この場合、基材3としては、導電性や半導体特性を有するものを使用してもよいが、場合に応じて、絶縁性の基材を用いてもよい。電極1及び2.4には、それぞれ、リード線5及び6が接続されており、これらリード線5及び6は、少なくとも使用時には、それぞれ所定の外部回路またはアースに接続される。その際、通常、電極1に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアスに対応）を印加して使用する方が好適に採用される。

【0013】なお、この例の素子を紫外線センサ等として使用する場合、光の照射は、図に示す照射光1.0のように、ダイヤモンド膜4の表側の面から行ってもよい。あるいは、照射光1.1のように、ダイヤモンド膜4の背面側の面から行ってもよい。この例の場合、光の照射方向として照射光1.1による場合には、電極1は透明性を有する材質のもの（半透明性のものなど）とするのが望ましいが、照射光1.0による場合には、電極1は必ずしも透明性を有するものでなくててもよい。また、電極2.4は、照射光1.0による場合には透明性を有するもの（半透明性のものなど）を使用する。

【0014】図5は、本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【0015】この例では、基材3の面上にダイヤモンド膜4が設けられており、該基材3の一部は除去され開孔窓7が形成されている。このダイヤモンド膜4の面（ダイヤモンド膜4の表側の面）の上に電極1が設けられている。この例の場合、基材3としては、導電性もしくは半導体特性を有するもの（あるいは、絶縁性のものが用いられており、この基材3の背面と開孔窓7の部分に露

12

出したダイヤモンド膜4の面上に渡って電極2.4が接着されている。これら電極1及び2.4には、それぞれ、リード線5及び6が接続されており、これらのリード線5及び6は、少なくとも使用時には、それぞれ所定の外部回路またはアースに接続される。その際、通常、電極1に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアスに対応）を印加して使用する方が好適に採用される。なお、この例の素子を紫外線センサ等として使用する場合、光の照射を、通常、図に示す照射光1.1のように、ダイヤモンド膜4の背面から行うのがよい。したがって、この場合、電極2.4としては、透明性を有するもの（半透明性のものなど）を使用し、一方、電極1は必ずしも透明性を有するものでなくてよい。

【0016】図6は、本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【0017】この例では、基材3の面上にダイヤモンド膜4が設けられており、該ダイヤモンド膜4の表側の面上に電極1及び電極2.4が設けられている。この例の場合、基材3としては、導電性もしくは半導体特性を有するものを用いてもよいし、絶縁性のものを用いてもよい。ダイヤモンド膜4の面上に接合されている電極1及び電極2.4は、それぞれ、リード線5及び6が接続されており、これらリード線5及び6は、少なくとも使用時には、それぞれ所定の外部回路またはアースに接続される。その際、通常、電極1に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアスに対応）を印加して使用する方が好適に採用される。

【0018】なお、この例の素子を紫外線センサ等として使用する場合、照射光1.0を、通常、ダイヤモンド膜4の表側の面から照射する形で使用する。したがって、この場合、電極1及び電極2.4は、通常、透明性を有する材質のもの（半透明性のものなど）を使用することが望ましい。また、電極1及び電極2.4は、いずれも、ダイヤモンド膜4の面上に2か所以上設けてよい。さらに、たとえば、図7に示すように電極1と電極2.4とをL字形にして互いにかみ合わせるような配置で、しかも非接触状態に形成すると、より一層効率的となる。なお、図7は、図6に示す素子構成と同様な構成を有する素子の平面説明図である。

【0019】これら図1～図7に示す素子の例において、ダイヤモンド膜4は、前記したように、（1）系原料ガスを用いる気相合成法を利用して基材3上に形成させたものであり、単層あるいは複数の層からなるものである。

【0020】なお、前記基材3の面上にダイヤモンド膜を形成するに際して、必要に応じて予め、基材の所望の面に対して適宜に物理的あるいは化学的手段による表面処理を行ってよい。

50 【0021】該電極としては、十分な導電性を有するも

これまでには各種の材質のものが使用することができ、たとえば、Al、Au、Cu、Ag、Ti、W、Ptなどの金属膜（白金でもよい）、各種半導体材料、TFTの膜、NESTA膜等の導電性もしくは半導体酸化物などの導電性を有する材料などを挙げることができる。これらの中でも、金属系の電極としては、通常、Al、W、Auなどが好ましい。これらの電極は、必要に応じて多層構造としてもよい。

【0070】なお、これらの電極の材質及び形状等は目的とする紫外線受光デバイスの種類や構成等に応じて適宜に選定される。使用する際に照射光を照射する面側に設ける電極としては、上記の図1～7で説明したように、十分に透明性を有するもの（たとえば、たとえば、TFTの膜、NESTA膜等の透明電極や金属薄膜等の半透明性のものなど）を使用するのがよい。また、ダイヤモンド膜上に設ける電極のうち少なくともひとつは電極（図1～図7の例では電極1）は、ダイヤモンド膜との結合がショットキー結合になっていることが望ましい。そして、上記したように該電極（電極1）に適当な正のバイアス電圧（ショットキー結合の逆方向バイアス）に対応し、印加して使用するのが好ましく、こうすることによって、400 nm以下の紫外線領域に照射度のピークを有する高性能の紫外線受光デバイスをより一層容易に実現することができる。

【0071】本発明の紫外線受光デバイスは、前記基材、ダイヤモンド膜及び電極の他に、必要に応じてさらに、他の構成要素を添加するなどして多種多様な構成を有する素子にすることができる。たとえば、下記に例示するように電極上に適宜に絶縁性膜などを設けることも好適に採用される。

【0072】図8～10は、それぞれ、本発明の紫外線受光デバイスの好ましい素子構成の一例、り断面説明図である。これらのうち、図8に示す素子は、上記で説明した図1に示す構成の素子（電極1及びダイヤモンド膜4の面上にさらに絶縁膜9が設けられている例であり、この図8の例では、照射光10を電極1（ダイヤモンド膜4）側から照射して使用するようになっているので、この場合、絶縁膜9としては、透明性を有するものでなくともよい）。

【0073】図9に示す素子は、上記で説明した図8に示す構成の素子の電極1及びダイヤモンド膜4の面上にさらに絶縁膜9が設けられている例であり、この図9の例では、照射光10を電極1と反対側の電極2（TFTの膜等の透明電極）側から照射して使用するようになっているので、この場合絶縁膜9は、必ずしも透明性を有するものでなくともよい。

【0074】図10に示す素子は、上記で説明した図8もしくは図9に示す構成の素子の電極1と電極2及びダイヤモンド膜4の面上にさらに絶縁膜9が設けられている例であり、この図10の例では、照射光10を電極

1と電極2（ダイヤモンド膜4）側から照射して使用するよう示してあるので、この場合絶縁膜9としては、透明性を有するものを使用する。

【0075】ここで、絶縁膜9としては、たとえば、SiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄など各種の材質からなる、各種の膜厚のものを使用することができる。以上の図8～10に例示したような該絶縁膜9を有するものは、電極の保護性や取扱い性などの点から特に、好適に利用することができる。

【0076】なお、前記電極1～電極3、これ及びこれ等の各電極や前記絶縁膜（絶縁膜9など）を所定の面上に接合して設ける方法としては、特に制限ではなく、各種の方法を採用することができる。通常これらは、従来公知の成膜法（たとえば、蒸着法、イオングラスティング法、スピクタ法、CVD法など）によって容易に形成することができる。その際、金属等のように透明性の悪い材料を用いて電極を形成する場合でも、その膜厚をたとえば、1 nm～30 nm程度にすることによって十分な透明性を得ることができます。もちろん、TFTの膜等の厚膜でも十分な透明性が得られる場合には、厚膜体としてもよいし、透明性を要さない電極の場合には、任意の膜厚のものとしてすることができます。

【0077】また、ダイヤモンド膜の面上に電極を形成する前に必要に応じて、少なくとも該ダイヤモンド膜のその面に対して適当な表面処理を行ってもよく、たとえば、H₂、プラズマ処理等の適当な前処理を行ってから電極形成を行う方法も好適に採用することができる。

【0078】上記で説明した図8～10及び図9に示す構成の素子の場合のように、基材に開孔部等を設けるには、ダイヤモンド膜4を形成した後、該基材の一部を除去する方法を用ればよい。このような基材の部分の除去は、公知の各種の手法によって行うことができるが、通常は、その基材面上に所定のマスク（レジスト）をかけて、たとえば、酸処理等の基材の溶解除去に適当なエッチング液による処理を行うことによって容易に達成することができる。

【0079】以上のようにして、本発明の紫外線受光デバイスを容易に得ることができます。本発明の紫外線受光デバイスは、このように適当な基材上に、少なくとも前記前記（1）～（4）系原料ガスを用いるといき特定の原料による気相合成法を利用して形成させたダイヤモンド膜を有しており、そのダイヤモンド膜の面上に少なくとも適当な電極（電極1）を接合させて構成しているので、（1）～（4）系原料ガスで気相合成法により合成したダイヤモンド膜を利用する従来のこの種の受光デバイスによっては達成が困難であったところが、紫外線領域に感度のピークを有し、紫外線に対して高感度を有する高性能の紫外線受光デバイスを容易に実現することができる。

【0080】すなわち、本発明の紫外線受光デバイス

15

は、光センサ、特に「紫外光センサ等」として各種の分野に好適に利用することができる。

【0076】

【実施例】以上に、本発明の実施例およびその比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらを実施例に限定されるものではない。

【0077】(実施例1) この実施例は図1に示す構成の紫外線受光デバイスに関する。

(1) 基板上のダイヤモンド膜の形成

基板として、約1.5mm角、厚み35.0μmのP型低抵抗Si基板を用い、この基板表面をダイヤモンド粒を分散させたアセトン中で超音波処理することによって傷つけ処理(15分間)を行った後、該基板の片面に、下記の条件でマイクロ波プラズマCVD法によって厚みが約6.5μmのダイヤモンド膜(多結晶ダイヤモンド膜)を形成させた。多結晶ダイヤモンド膜の合成条件は下記のとおりである。

【0078】(多結晶ダイヤモンド膜の合成条件)

- ・反応原料ガス：CH₄(供給流量1.0SLCM)とH₂(供給流量9.0SLCM)の混合ガス
- ・基板温度T：300°C
- ・反応圧力P：4.0×10⁻²Pa
- ・合成時間t：10h

【0079】(2) 電極の形成

上記(1)で得たダイヤモンド膜付基板の該ダイヤモンド膜表面上に真空蒸着法により、約4.0μm、厚み約3.0μmの十分に半透明なAl蒸着膜を形成し、これを電極(電極1)とし、希望の素子を得た。

【0080】(3) 素子の有効光電流密度の波長依存性及び分光感度特性の評価

上記(2)で得た素子に、図1に示すように、ダイヤモンド膜面上のA1電極(電極1)にリード線5を接続し、該リード線5を直流電源12を経由してアースに接続し、一方、S1基板(基板3)にリード線6を接続し、該リード線6を、コンピュータによって自動記録可能な電流計13を経由してアースに接続した。この図1に示すように接続した素子を、図1に示す構成の評価装置(一定光量照射装置14)に対して図1.1及び1.2に示すように配置し、下記の測定条件において、該装置14から出力された一定強度の分光された照射光11を該素子のA1電極(電極1)側からダイヤモンド膜4に照射導入し、各波長について電流計13によって光電流密度を測定し、一方、照射光11を照射しない場合の暗電流密度も測定し、こり光電流密度と暗電流密度との差(光電流密度、暗電流密度)を有効光電流密度とし、この有効光電流密度の波長依存性を測定評価し、一方、同様にして放射感度の波長依存性すなわち分光感度特性も評価した。測定条件を以下に示す。

【0081】(測定条件)

- ・A1電極(電極1)の印加電圧：+2V

16

・照射光強度：フォトン数：1.0×10¹⁵ P.L. m⁻² s⁻¹

・照射光の波長域(走査範囲)：220nm～800nm

その結果、該素子の有効光電流密度の波長依存性として、図1.3の曲線Aに示すグラフが得られた。一方、分光感度特性として図1.4の曲線Bに示すグラフを得た。

【0082】なお、図1.3及び図1.4のそれぞれのグラフの横軸は照射光1.0の波長を示し、図1.3のグラフの縦軸は、有効光電流密度(A_e：A/m²)単位での数値の常用対数値を表し、図1.4のグラフの縦軸は、放射感度(単位はA_rW⁻¹)を表す。

【0083】この図1.3及び図1.4に示す結果から明らかなように、本発明の紫外線受光デバイスの一例である該素子は、波長400nm以下の紫外線領域に感度のピーク(光電流ピーク及び放射感度のピーク)を有し、しかも、高い有効光電流密度及び放射感度を有しており、したがって、この素子が、紫外線受光デバイスとして優れていることがわかる。

【0084】なお、この場合の暗電流密度は、3.1×10⁻¹³A/cm²と著しく小さく、したがって、該素子の逆方向バイアス時でのリーク電流は著しく小さいこともわかる。この点も、該素子が著しく弱い光に対しても十分な感度及び精度を有する高性能の紫外線受光デバイスであることを示している。

【0085】なお、図1.2は、上記(1)素子の特性を測定評価実験に使用された一定光量照射装置14の構成の概略を示す説明図である。図1.2において、光源15から出た白色光は、オートコントローラ21と波長コントローラ22によって制御されている分光器によって適時所定の波長の光を出力するように分光され、その分光された波長の光は、該コンピュータ21とNDサークル23とトローラ24等によって出力光の強度が波長によらず一定となるように制御されている。したがって、上記の測定条件のように、波長を220nm～800nmの範囲で変化させても、常に一定の強度の出力光をなすおもて素子への照射光11)が得られる。

【0086】(実施例2) この実施例は、図2に示す構成の紫外線受光デバイスに関する。

(1) 基板上のダイヤモンド膜の形成

基板として、約1.5mm角、厚み35.0μmのP型低抵抗Si基板を用い、この基板表面をダイヤモンド粒を分散させたアセトン中超音波処理によって傷つけ処理(15分間)を行った後、該基板の片面に、下記の条件でマイクロ波プラズマCVD法によって厚みが約6.5μmのダイヤモンド膜(多結晶ダイヤモンド膜)を形成させた。

【0087】(多結晶ダイヤモンド膜の合成条件)

- ・反応原料ガス：CH₄(供給流量1.0SLCM)とH₂(供給流量9.0SLCM)の混合ガス

- ・基板温度T₁: 190°C
- ・反応圧力P: 1.0 atm
- ・合成時間t: 1.0 hr

【0088】(2) 基板S₁の一部除去による開孔窓の形成

上記(1)で得たダイヤモンド膜付基板より、該基板裏面の所定部分を除く一面全体に有機マスク材を塗布し、フッ酸と硝酸の混合溶液によって処理し該基板の所定の一部を除去し、ダイヤモンド膜裏面の一部が露出するように基板に開孔窓を形成した。その後、有機マスク材をトリアクリルによって溶解除去し、図2あるいは図1-1に示す形状の基板を有するダイヤモンド膜付基板を得た。

【0089】(3) 電極の形成

上記(2)で得たダイヤモンド膜付基板(基板の裏面に開孔窓を有するもの)の該ダイヤモンド膜の面上に真空蒸着法により、直径約1mm、厚み約5~10μmのAu蒸着膜を形成し、これを電極(電極1)として所望の電子を得た。

【0090】(4) 素子の分光感度特性の評価

上記(3)で得た素子に、図1-1に示すように、ダイヤモンド膜4の上面のAu電極(電極1)にリード線5を接続し、該リード線5を直流電源12を経由してアースに接続し、一方、S₁基板(基板3)にリード線6を接続し、該リード線6をコンピュータによって自動記録可能な電流計13を経由してアースに接続した。この図1-1に示すように接続した素子を、図1-2に示す構成の評価装置(一定光量照射装置1-1)に対して、照射光10(図1-3に示すようにAu電極(電極1)の反対側にある基板の開孔窓7からダイヤモンド膜4の面(裏面)に照射されるように配置し、下記の測定条件において該装置1-1から出力された一定強度の分光された照射光10を該素子のダイヤモンド膜4の裏面側に照射導入し、各波長に亘る電流計13によって光电流を測定し、一方、照射光10を照射しない場合の暗電流も測定し、この光电流密度と暗電流密度との差(光电流密度-暗電流密度)を有効光电流密度とし、この有効光电流密度の波長依存性を判定評価し、一方、同様にして放射感度の波長依存性すなわち分光感度特性も評価した。測定条件を以下に示す。

【0091】測定条件

- ・Au電極(電極1)への印加電圧: +2V
- ・照射光強度: フォトン数 1.0~1.0×10¹⁶個/(s·m²)
- ・照射光の波長域(走査範囲): 220 nm~500 nm

その結果、該素子の有効光电流密度の波長依存性として、図1-3の曲線Cに示すグラフを得られ、一方、分光感度特性として図1-4の曲線Dに示すグラフを得た。なお、図1-3及び図1-4のそれぞれのグラフの横軸は照射光10の波長を示し、図1-3のグラフの縦軸は有効光

電流密度(A·cm⁻²単位での数値)、常用対数値を表し、図1-4のグラフの縦軸は放射感度(年/10¹⁶A·W)を表す。

【0092】この図1-3及び図1-4に示す結果から明らかなように、本発明の素子の一例である該素子は、波長400 nm以上の紫外線領域に感度のピーク(光电流のピーク及び放射感度のピーク)を有し、しかも、高い有効光电流密度及び放射感度を有しており、したがって、この素子が、紫外線受光デバイスとして優れていることが分かる。

【0093】なお、この場合の暗電流密度は、9.7~1.0×10⁻¹⁶A·cm⁻²と著しく小さく、したがって、該素子の逆方向バイアス時、リーク電流は著しく小さいこともわかる。この点も、該素子が著しく弱い光に対しても十分な感度及び精度を有する高性能の紫外線受光デバイスであることを示している。

【0094】(比較例1) 実施例1において、ダイヤモンド膜合成原料を「(i)とH₂」の混合ガスに代えて「(i)とH₂」の混合ガス(「(i):濃度約15%」)に代えて、約0.5 mmの厚みのダイヤモンド膜を形成した他は、同様にして素子を作製・評価した。その結果、この比較例としての素子について、図1-3の曲線A'に示す有効光电流密度の波長依存性のグラフが得られた。また、図1-4の曲線B'に示す分光感度特性のグラフが得られた。

【0095】なお、この場合の暗電流密度は(8.1~1.0×10⁻¹⁶A·cm⁻²)であり、実施例1の素子の場合と比べてずっと大きく、したがって、該素子の逆方向バイアス時、リーク電流も同様に大きいことがわかる。このように、ダイヤモンド膜を「(i)とH₂」との混合ガスを原料として形成した従来型の素子の場合、光电流値及び放射感度が著しく低く、低感度を有しており紫外線受光デバイスとしてはもとより受光デバイスとしてしても不満足であることが改めて確認された。

【0096】これに対して実施例1で得た素子は、わち、ダイヤモンド膜を「(i)とH₂」の混合ガスを原料として形成した素子が、上記したように紫外線受光デバイスとしての特性が著しく優れていることが、この従来型の素子との比較によって、さらに明確に確認された。

【0097】また、実施例1で得た素子とこの比較例1の素子の暗電流密度を比較すると前者の方が後者よりもずっと小さい。このことは、「(i)とH₂」系の混合ガスを原料として合成したダイヤモンド膜の方が、「(i)とH₂」の混合ガスを原料として合成したダイヤモンド膜よりも、ずっと良質である。たとえば、グラファイト成分が少ないことを示唆している。

【0098】(比較例2) 実施例2において、ダイヤモンド膜合成原料を「(i)とH₂」との混合ガスに代えて「(i)とH₂」との混合ガス(「(i):濃度約5%」)に代えて、約0.5 mmの厚みのダイヤモンド膜を形成した他は、同様にして素子を作製・評価した。その結果、この

比較例としての素子について、図1-3の曲線(1)に示す有効電流密度の波長依存性のグラフが得られ、また、図1-4の曲線(1)に示す分光感度特性のグラフが得られた。

【0-0-9-9】なお、この場合の暗電流密度は、1-4 1.0×10⁻⁴A/cm²と実施例との素子の場合と比べてずっと大きく、したがって、該素子の逆方向バイアス時の一ピーク電流も同様に大きいことがわかる。こまように、ダイヤモンド膜をH₂とH₂の混合ガスを原料として形成した従来型の素子の場合、有効電流密度及び放射感度が著しく低く、低感度を有しており紫外線受光デバイスとしてはもともより受光デバイスとしてとしても不満足であることが改めて確認された。

【0-1-0-0】これに対して実施例1で得た素子すなわちダイヤモンド膜をH₂とH₂の混合ガスを原料として形成した素子が、上記したように紫外線受光デバイスとしての特性が著しく優れていることが、この従来型の素子との比較によって、さらに明確に確認された。

【0-1-0-1】また、実施例1で得た素子とこの比較例との素子の暗電流密度を比較すると前者の方が後者よりもずっと小さい。このことは、H₂とH₂の混合ガスを原料として合成したダイヤモンド膜の方が、H₂とH₂の混合ガスを原料として合成したダイヤモンド膜よりも、ずっと真質であり、たとえば、グラファイト成分が少ないことを示唆している。上記した実施例において、ダイヤモンドの合成条件や素子の構造等を最適化を行うことにより、さらに高効率化が期待される。

【0-1-0-2】

【発明の効果】本発明によると、適当な基板上にH₂とH₂の混合ガスを原料として気相合成法によって形成した良質のダイヤモンド膜を接合し、少なくとも該ダイヤモンド膜の面上に電極を設けてなる構成の受光デバイスとしているので、小型で高性能光センサ、特に、小型で紫外線領域に感度の一ピークを有する光センサ（特に、紫外線センサ等として有利なセンサ）等、各種の用途に好適に利用することができる各種の構成の紫外線受光デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図2】図2は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい

一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図3】図3は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図4】図4は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図5】図5は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図6】図6は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図7】図7は図6に示す素子構成と同様な構成を有する素子の平面説明図である。

【図8】図8は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図9】図9は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図10】図10は本発明の紫外線受光デバイスの好ましい一例としての素子構成を示す断面説明図である。

【図11】図11は図1に示す素子構成におけるリード線に電源を接続し、また接地した構成を示す説明図である。

【図12】図12は、素子特性の測定・評価実験に使用された一定光量照射装置の概略構成を示す説明図である。

【図13】図13は本発明の一実施例としての素子及び比較例である素子の有効電流密度の波長依存性を示す説明図である。

【図14】図14は本発明の一実施例としての素子及び比較例である素子の光放射感度特性（分光感度特性）を示す説明図である。

【図15】図15は図2に示す素子構成におけるリード線に電源を接続し、また接地した構成を示す説明図である。

【符号の説明】

1 電極

2a, 2b, 2c 電極

3 基材

4 ダイヤモンド膜

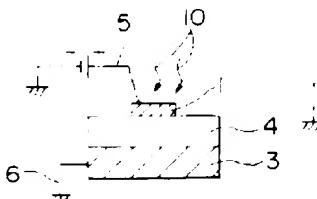
5, 6 リード線

7 開孔窓

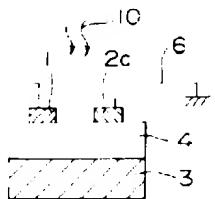
9 絶縁膜

10, 11 照射光

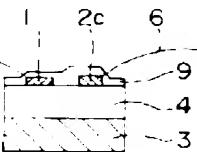
【図1】



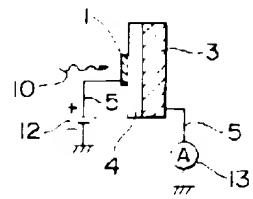
【図6】



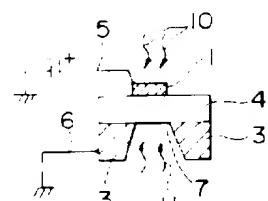
【図10】



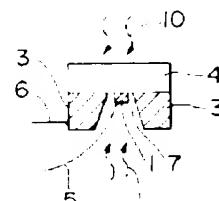
【図11】



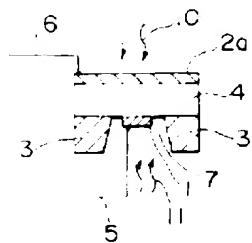
【図2】



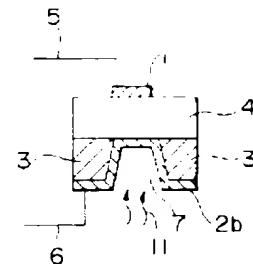
【図3】



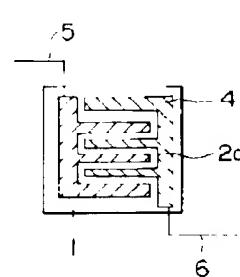
【図4】



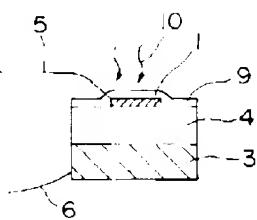
【図5】



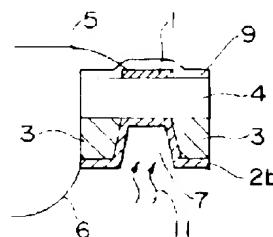
【図7】



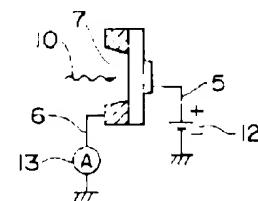
【図8】



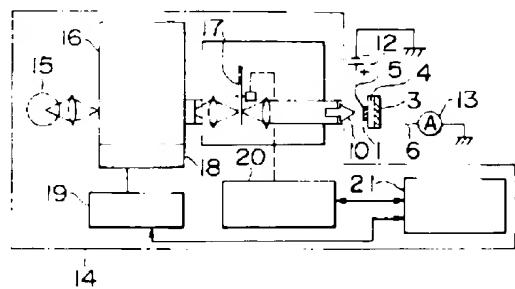
【図9】



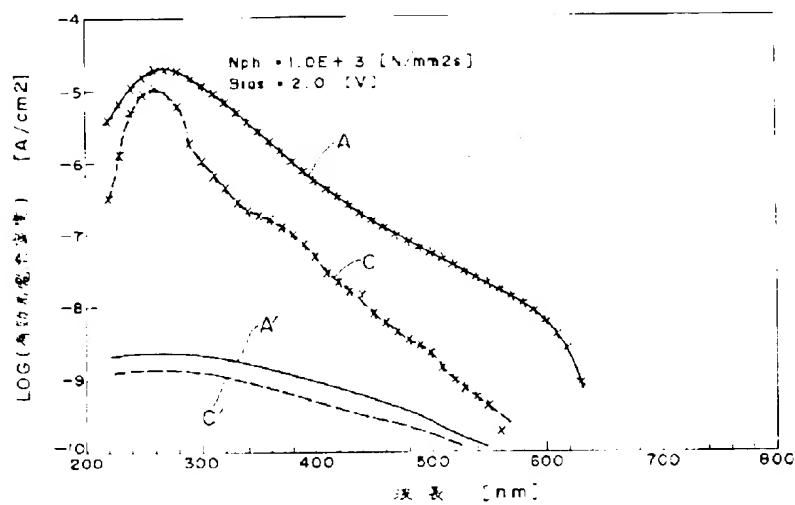
【図15】



【図12】



【図1-3】



【図1-4】

